



La condensation de l'hélium 4 dans les aérogels : une réalisation expérimentale du RFIM athermique

Geoffroy Aubry

► To cite this version:

Geoffroy Aubry. La condensation de l'hélium 4 dans les aérogels : une réalisation expérimentale du RFIM athermique. Systèmes désordonnés et réseaux de neurones [cond-mat.dis-nn]. Université de Grenoble, 2013. Français. NNT : 2013GRENY075 . tel-01223439

HAL Id: tel-01223439

<https://theses.hal.science/tel-01223439>

Submitted on 2 Nov 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Physique de la matière condensée et du rayonnement**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Geoffroy Aubry

Thèse dirigée par **Pierre-Étienne Wolf**
et codirigée par **Édouard Kierlik**

préparée au sein de l'**Institut Néel**
et de l'**École doctorale de Physique**

La condensation de l'hélium 4 dans les aérogels : une réalisation expérimentale du RFIM athermique

Thèse soutenue publiquement le **10 décembre 2013**,
devant le jury composé de :

M. Jean-Louis Barrat

Professeur à l'Université Joseph-Fourier, Grenoble-I, Président

M. Benoît Coasne

Chargé de recherche à l'Institut Charles Gerhardt, Montpellier, Rapporteur

M. François Detcheverry

Chargé de recherche à l'Institut Lumière Matière, Lyon, Examineur

M. Jacques Dupont-Roc

Directeur de recherche au Laboratoire Kastler Brossel, Paris, Invité

M. Édouard Kierlik

Professeur à l'Université Pierre et Marie Curie, Paris-VI, Co-Directeur de thèse

M. Georg Maret

Professeur à l'Université de Constance, Allemagne, Examineur

M. Étienne Rolley

Professeur à l'Université Paris Diderot, Paris-VII, Rapporteur

M. Pierre-Étienne Wolf

Directeur de recherche à l'Institut Néel, Directeur de thèse



Remerciements

Pour commencer, je voudrais remercier Jean-Louis Barrat d'avoir accepté de me faire l'honneur de présider le jury de cette thèse. Je remercie également Benoît Coasne et Étienne Rolley pour leurs lectures attentives de ce manuscrit, et pour leurs rapports dans lesquels je reconnais bien mon travail.

Jacques Dupont Roc m'a non seulement fait l'honneur d'être parmi nous le jour de ma soutenance, mais j'ai aussi tout particulièrement apprécié sa lecture attentive et critique de ce rapport.

La présence dans mon jury de François Detcheverry, dont les travaux de thèse sont largement cités dans ce travail, semblait presque évidente. Je le remercie néanmoins pour son implication à la fois au cours de la soutenance, mais aussi *off*-soutenance.

Je termine ces remerciements au jury par Georg Maret, avec qui je vais à présent continuer un petit bout de chemin physique de l'autre côté des Alpes.

Il reste en fait deux membres du jury que je connaissais un peu mieux. Édouard a accepté la lourde tâche de m'encadrer à distance. Géographiquement, tu l'étais, mais également de par ta nature de théoricien. Tu as pourtant su, quand il le fallait, réagir, m'encourager et me faire sourire. Enfin, la plus grande partie de ce travail a été réalisée à Grenoble avec Etienne. Je te remercie pour tout ce que tu m'as appris, pour nos longues discussions, et pour ces quelques sorties de ski, parfois extrêmes (dans la saison).

D'autres personnes ont également mis la main à la pâte de ce travail. Je pense à Martin-Luc Rosimberg, qui m'a appris à oser lutter et à oser vaincre dans l'argumentation. Je pense aussi tout particulièrement à Jean-Christian Anglès-d'Auriac. Merci pour ton amitié... Et enfin, je termine par toi Pana : c'était vraiment génial de travailler avec toi au quotidien...

Un peu de douceur dans ce monde de brutes, je remercie tous ceux avec qui j'ai pu avoir une interaction dans les pôles électronique ou cryogénie pour réparer ce que j'avais cassé, et surtout pour leurs conseils techniques (Gilbert Simiand, Guillaume Bres, Olivier Exshaw et Pierre Carecchio ; Anne Gerardin, Emilio Barria, Gilles Pont, Gregory Garde, Pierre Brosse, Pierre Chanthib et Yannick Launay). Mais pour la vraie douceur (et les vrais bonbons) comment

ne pas penser à Christine Martinelli et à Danièle Devillers, quel plaisir de vous voir en allant voir le chef ! Je n'oublie pas Cécile Nemiche et nos relations de bon voisinage.

J'ai eu la chance d'enseigner avec Gilbert Vincent et Signe Seidelin la mécanique du point, et avec Benoît Chabaud, Olivier Buisson et Panayotis Spathis en TP de cryogénie. Christian Hoffmann m'a accompagné durant ces trois années dans l'apprentissage de ce métier. Merci pour tes précieux conseils et pour ton écoute attentive !

Enfin, je pense à tous ceux que j'ai aussi côtoyés au labo durant ces 3 années et qui n'ont pas été encore cités, et plus particulièrement à Angela Volpe, Gérard Vermeulen, Guillaume Forestier, Jacques Bossy, Martial Defoort, Mathieu Gibert, Nicolas Boudou, Philippe Roche.

Au moment d'écrire ces lignes, je me rappelle avec plaisir des bons moments passés au labo avec vous. Votre entourage quotidien est une des raisons qui fait que quitter Grenoble n'est pas si facile...

L'autre raison, ce sont les moments passés à l'extérieur du labo. C'est sûr qu'elle n'a pas de rapport direct avec le travail que j'y ai effectué, mais mon travail a sans doute été un effet secondaire de mon bien être ici ! Je voudrais donc remercier ceux qui m'ont fait venir, Béné, Olivier et Pierre-Yves, et ceux qui m'y ont fait rester. Je pense tout particulièrement aux différentes personnes avec qui j'ai eu la chance d'habiter, en particulier Anne-Laure, Manu, Emma, Élise, David, Gwendo, Anne-Lena, Antoine, et ceux, qui étaient tellement proches qu'on pouvait se demander si ils n'habitaient pas avec moi : Loïc, Yuxi, Philippe et Laurence. D'autres personnes me viennent à l'esprit : Jean-Christophe, Matthieu et Mariam, Thomas, Laurène, Véronique-Marie. Que ce soit autour d'une bière, d'un repas ou d'un sommet, je ne compte plus les moments forts passés avec vous.

Il me reste un dernier mot pour remercier enfin tous ceux qui sont venus m'entourer le jour de ma soutenance, mais qui venaient de plus loin, Carole et Solenn, en ambassadrices de charme de ce super groupe d'amis, Ben, et bien sûr Papa, Maman (j'espère qu'il ne reste plus aucune coquille dans ce manuscrit !) et MB (CM et TV avaient une bonne excuse) !

Table des matières

Table des matières	v
Introduction	1
1 Effet du désordre sur une transition de phase	3
1.1 Le cas limite du modèle d'Ising en champ aléatoire athermique .	4
1.1.1 Dynamique d'évolution du RFIM athermique	5
1.1.2 Conséquences de cette dynamique	7
1.1.3 Réalisations expérimentales	9
1.1.4 Bilan : la complexité des systèmes magnétiques	12
1.2 RFIM et transition liquide-gaz dans les milieux poreux	12
1.2.1 Modèle d'Ising et transition liquide-gaz	12
1.2.2 Manifestation du désordre dans la transition liquide-gaz	13
1.2.3 Description en champ moyen local	14
1.2.4 Bilan	19
1.3 Historique de la transition liquide-gaz dans les aérogels	19
1.3.1 Un bref historique de l'hélium dans les milieux poreux .	20
1.3.2 Autres systèmes de deux fluides dans un aérogel	21
1.4 À la recherche de la transition hors-équilibre	23
1.5 Conclusion	25
2 Dispositif expérimental	27
2.1 Échantillons	28
2.2 Cryostat	29
2.2.1 Accès optique	29
2.2.2 Régulation de température	31
2.3 Contrôle de la quantité de matière	36
2.3.1 Calcul de la fraction condensée	38
2.3.2 Améliorations apportées depuis la thèse de Fabien Bonnet	39
2.4 Mesures optiques	41
2.4.1 Régime de Rayleigh	42

2.4.2	Régime de Rayleigh-Gans	43
3	Point critique contrôlé par le désordre	47
3.1	Isothermes globales	48
3.2	Mesures optiques locales de la condensation dans B102	50
3.2.1	Montage optique	50
3.2.2	Non-uniformité de l'échantillon	52
3.2.3	Mise en évidence du régime de film	54
3.2.4	Mise en évidence de deux régimes de condensation	57
3.2.5	Justification de la zone observée et résolution de la mesure	61
3.3	Transition dans B35	65
3.4	Loi d'échelle	67
3.5	Distribution des états métastables	67
3.6	Diagramme de phase	70
3.7	Origine physique de la macroavalanche	71
3.7.1	Étude optique	72
3.7.2	Simulations numériques	74
3.8	Conclusions	76
4	Recherche des avalanches	77
4.1	Le speckle	78
4.1.1	Introduction au phénomène	78
4.1.2	Pourquoi le speckle ? L'exemple de l'opalescence critique	79
4.1.3	Ordres de grandeur pour la détection d'avalanches	80
4.2	Localité du speckle	84
4.2.1	Sélection spatiale	84
4.2.2	Contrôle de la région observée	86
4.2.3	Test de la localité	89
4.2.4	Choix de l'intensité du faisceau	91
4.2.5	Stabilité du speckle	92
4.3	À la recherche des avalanches	94
4.3.1	Fonction de corrélation	94
4.3.2	Sensibilité du speckle à la condensation d'hélium	94
4.3.3	Comportement à $T < T^*$	100
4.3.4	Recherche d'avalanches individuelles à 4.75 K	104
4.4	Perspectives	109
5	Mémoire du point de demi-tour	111
5.1	Introduction	111
5.1.1	Manifestations du RPM	113
5.1.2	Démonstration	115

5.1.3	Simulations numériques	115
5.2	RPM de l'hélium dans les aérogels	117
5.2.1	RPM macroscopique	117
5.2.2	RPM microscopique	120
5.3	Boucle mineure complexe	123
5.4	Étude en température	126
5.5	Conclusion	128
Conclusion		129
A	Calcul de la fraction liquide	131
B	Mise en évidence du régime de film	135
C	Critical scaling d'une fonction du paramètre d'ordre	139
D	Démonstration du RPM pour le RFIM athermique	147
E	Relaxations thermiques à proximité du point critique bulk	151
E.1	Approche vers l'équilibre	152
E.1.1	Relaxations thermiques	152
E.1.2	Relaxations lentes	153
E.1.3	Fermeture de l'hystérésis et équilibre	156
E.2	Signal optique à l'adsorption – Adsorption critique	156
E.3	Bilan	160
Bibliographie		161

Introduction

L'étude des phénomènes critiques dans les systèmes réels a rapidement été confrontée aux problèmes de non-idéalité dus aux manifestations du désordre. Dans ce contexte, Imry et Ma [1] ont ajouté un champ aléatoire statique sur chaque site d'un modèle d'Ising pour étudier cette forme de désordre, donnant ainsi naissance au modèle d'Ising avec champ aléatoire (RFIM). De nombreuses controverses sont alors apparues sur l'effet de ce type de désordre sur le comportement critique. Si théoriquement, le problème est difficile à étudier, expérimentalement, il ne l'est pas moins par la difficulté à identifier des systèmes physiques purement Ising.

En 1983, Brochard et de Gennes ont proposé de voir dans la séparation de phase d'un mélange binaire dans un milieu poreux désordonné une réalisation expérimentale du RFIM [2]. De nombreuses expériences ont alors été menées, dont celles du groupe de Moses Chan dans les années 1990 [3, 4]. Ils ont interprété leurs mesures sur la transition liquide-gaz de l'hélium ou de l'azote par un point critique traditionnel, mais déplacé par le désordre. La mesure d'hystérésis entre adsorption et désorption à la fois par mes prédécesseurs (Claude Gabay [5], Thierry Lambert [6] et Fabien Bonnet [7]), et par le groupe de John Beamish [8] ont remis en question cette interprétation et ouvert la voie à une nouvelle compréhension du phénomène.

Dans un modèle théorique de gaz sur réseau développé à l'UPMC par Kierlik et coll. [9], l'hystérésis entre l'adsorption et la désorption d'un fluide dans un milieu poreux peut exister avec ou sans transition de phase à l'équilibre sous-jacente. Ces auteurs n'interprètent pas l'hystérésis comme un problème empêchant l'expérimentateur d'observer la transition de phase à l'équilibre, mais comme *le* problème. Le poreux est responsable de l'apparition de barrières d'énergie infranchissables avec l'énergie thermique disponible. Ils choisissent donc une dynamique athermique pour modéliser la condensation ou l'évaporation isothermes. Ces phénomènes impliquent alors une évolution par avalanches successives. Ce système relève donc du RFIM, non pas à l'équilibre, mais *hors-équilibre*. Une étude par Sethna et coll. du RFIM où toute activation thermique est bloquée a permis de mettre en évidence certaines propriétés de

l'hystérésis et des avalanches [10], propriétés ensuite observées par François Detcheverry dans l'application du modèle de gaz sur réseau à la condensation dans un aérogel numérique [11]. C'est cette histoire que nous racontons dans le premier chapitre.

Les propriétés physiques de l'hélium font de cet élément un candidat de choix pour l'étude des transitions de phase en général, et pour ce travail en particulier. Historiquement, c'est la découverte du point λ dans l'hélium qui a motivé de nombreux travaux théoriques sur les transitions de phase [12]. Pour la présente étude, trois caractéristiques nous intéressent. La courbe de coexistence liquide-gaz se situe à des températures telles qu'elle nous permet de travailler avec un système très pur, toutes les impuretés étant solidifiées. Par ailleurs, l'observation des comportements hors-équilibres déjà évoqués ne peut se faire qu'avec un désordre suffisamment faible. Les aérogels de silice offrent une réalisation expérimentale d'un tel désordre. Ces milieux sont très fragiles, mais la faible tension de surface de l'hélium permet sa condensation dans ces systèmes sans les déformer ou même les briser par les forces capillaires des ménisques liquide-gaz. Enfin, une grande partie des résultats obtenus dans cette thèse repose sur des mesures optiques qui n'ont pu être réalisées que grâce au fait que l'indice de l'hélium soit proche de l'unité.

Nous décrivons le dispositif expérimental au chapitre 2. Le chapitre 3 traite de la raideur des isothermes. Celle-ci diverge en dessous d'une certaine température que nous interprétons comme la manifestation d'un *point critique contrôlé par le désordre*, terme introduit par Sethna et coll. dans l'étude du RFIM athermique. Dans le chapitre 4, nous présentons notre quête des avalanches individuelles par une méthode d'observation des figures de speckle locales. Bien que celle-ci se soit révélée jusqu'à présent infructueuse, nous présentons ce qu'elle nous a permis d'apprendre à la fois sur la distribution de matière dans l'aérogel au cours de la condensation, et sur la méthode de détection par observation du speckle. C'est par cette méthode que nous avons recherché un effet bien connu au niveau macroscopique mais, à notre connaissance, jamais observé expérimentalement au niveau microscopique, la mémoire du point de demi-tour (RPM). Le chapitre 5 montre que cette propriété, qui existe pour le RFIM athermique et est prédite dans le cadre de la modélisation de Kierlik et coll., est observable dans notre système. Ce résultat prouve ainsi le comportement athermique de notre système.

Chapitre 1

Effet du désordre sur une transition de phase

Dans cette thèse, nous nous intéressons à l'effet du désordre sur une transition de phase du premier ordre, la transition liquide-gaz. Dans un système sans désordre et à température fixée, cette transition se manifeste, quand on augmente la pression, par une abrupte modification de l'état du système — de l'état vapeur à l'état liquide — à une pression bien déterminée, la pression de vapeur saturante. La pression de vapeur saturante P_{sat} augmente avec la température T , décrivant une ligne de coexistence de phase dans le diagramme de phase (T, P) . Le long de cette ligne, la différence de densité entre les deux phases diminue avec la température, pour s'annuler continûment à une température critique T_c . Le passage à travers cette ligne à T_c est une transition de phase du second ordre, caractérisée par l'apparition continue à $T < T_c$ d'un paramètre d'ordre non nul (la différence de densité entre les deux phases). C'est l'expérience d'opalescence critique. Cette transition est l'analogue de la transition paramagnétique-ferromagnétique d'un système magnétique uniaxial, caractérisée par l'apparition d'une aimantation spontanée en champ nul ($\pm M$) en dessous d'une température critique. Dans ce cas, le paramètre d'ordre est l'aimantation du système. A température fixe $T < T_c$, l'aimantation bascule discontinûment à $H = 0$ de $-M$ à $+M$, de la même façon que la densité passe de celle du gaz à celle du liquide à la pression de vapeur saturante.

A $T < T_c$ (et $H = 0$ ou $P = P_{\text{sat}}$), le système tend à s'ordonner spontanément, la phase choisie étant sélectionnée par le champ résiduel. Une question centrale de la physique statistique contemporaine est de comprendre comment un désordre spatial peut perturber cet ordre et affecter la transition. La nature du désordre peut être variée : désordre du champ extérieur auquel est couplé le paramètre d'ordre, désordre des interactions responsables de l'émergence d'un ordre collectif, désordre de conditions aux limites sur la valeur du paramètre

d'ordre, etc. Dans tous les cas, le problème est de savoir si le désordre modifie, ou même détruit, la transition du second ordre, ou à température fixée, la transition du premier ordre quand on change le champ extérieur. Si la transition du second ordre est préservée, reste-t-elle ou non dans la même classe d'universalité, caractérisée par le même jeu d'exposants critiques ? Quelle est la nature de l'état ordonné ? Ce sont ces questions que les théories analytiques ou numériques, ou les expériences, cherchent à résoudre.

Sommaire

1.1 Le cas limite du modèle d'Ising en champ aléatoire athermique	4
1.1.1 Dynamique d'évolution du RFIM athermique	5
1.1.2 Conséquences de cette dynamique	7
1.1.3 Réalisations expérimentales	9
1.1.4 Bilan : la complexité des systèmes magnétiques	12
1.2 RFIM et transition liquide-gaz dans les milieux poreux	12
1.2.1 Modèle d'Ising et transition liquide-gaz	12
1.2.2 Manifestation du désordre dans la transition liquide-gaz	13
1.2.3 Description en champ moyen local	14
1.2.4 Bilan	19
1.3 Historique de la transition liquide-gaz dans les aérogels	19
1.3.1 Un bref historique de l'hélium dans les milieux poreux	20
1.3.2 Autres systèmes de deux fluides dans un aérogel	21
1.4 À la recherche de la transition hors-équilibre	23
1.5 Conclusion	25

1.1 Le cas limite du modèle d'Ising en champ aléatoire athermique

Dans ce travail, nous ne nous intéressons pas à l'existence d'un état ordonné thermodynamique, mais au cas extrême où la température est suffisamment basse pour que les barrières d'énergie induites par le désordre ne puissent être franchies par activation thermique sur les échelles de temps expérimentales. Ce cas limite a été étudié par Sethna et coll. [10] dans le cadre du modèle d'Ising avec champ aléatoire (*Random Field Ising Model*, RFIM) à température nulle.

Le RFIM est une façon parmi d'autres d'introduire du désordre dans un

1.1. Le cas limite du modèle d'Ising en champ aléatoire athermique

modèle d'Ising¹. On ajoute un champ aléatoire h_i sur chaque site i du réseau. L'hamiltonien \mathcal{H} du système s'écrit alors

$$\mathcal{H} = - \sum_i (H + h_i) \sigma_i - J \sum_{\langle i, j \rangle} \sigma_i \sigma_j, \quad (1.1)$$

en notant $\sigma_i = \pm 1$ le spin du site i , H le champ extérieur et J la constante de couplage entre spins plus proches voisins (que nous notons $\langle i, j \rangle$).

1.1.1 Dynamique d'évolution du RFIM athermique

Comme toute activation thermique est interdite à température nulle, il faut se donner une dynamique d'évolution *athermique* pour décrire l'évolution du système en fonction du champ extérieur. Sethna et coll. [10] introduisent la dynamique de spins spécifique :

Un spin donné i se retourne si le champ local

$$f_i = H + h_i + J \sum_{j \in v(i)} \sigma_j, \quad (1.2)$$

où $v(i)$ désignent les plus proches voisins de i , change de signe (de telle sorte que le processus soit énergétiquement favorable). Ce retournement peut faire suite soit à une modification du champ extérieur H , soit au retournement d'un spin voisin qui se serait lui-même retourné suite à la modification de champ ou de son environnement direct, etc. Cette dynamique donne lieu à des avalanches, dont un exemple schématique est illustré sur la figure 1.1.

Puisqu'on a interdit tout processus activé, cette dynamique n'assure pas que le système soit dans l'état de plus basse énergie². Le système est donc bloqué dans un état métastable, tant que celui-ci n'est pas déstabilisé par une variation du champ extérieur (fig. 1.2).

1. On peut aussi par exemple introduire un désordre de liens, on parle dans ce cas de verre de spins, ou imposer que certains sites soient inoccupés, on parle alors de modèle d'Ising dilué.

2. Deux états peuvent être séparés par une barrière infranchissable par une dynamique à un spin, tandis que cette barrière disparaît dans une dynamique à deux spins, comme montré dans l'exemple ci dessous.

Prenons la configuration de quatre spins suivante $\uparrow\downarrow\downarrow\uparrow$. Un spin i pointe toujours dans la direction du champ local f_i . Les champs locaux f_2 et f_3 sont donc négatifs. Supposons qu'ils soient tous deux proches de zéro (par rapport au couplage entre spins). Dans ce cas, la configuration $\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$ est plus basse en énergie, mais est inatteignable. Il faudrait en effet passer par l'état $\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow$ ou $\uparrow\uparrow\downarrow\uparrow$ qui eux sont plus hauts en énergie que $\uparrow\downarrow\downarrow\uparrow$.

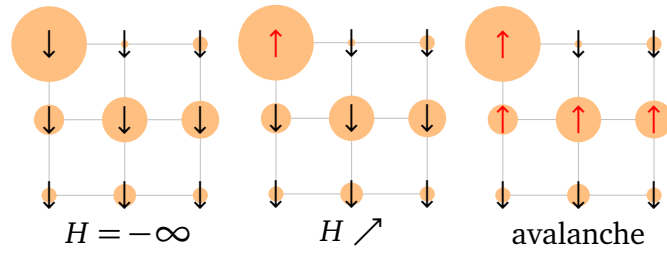


FIGURE 1.1 – Propagation d’une avalanche. L’intensité du champ aléatoire h_i est symbolisée par la taille du cercle orange sur chaque site. Plus un cercle est gros, plus h_i est élevé. Lorsque le champ extérieur croît, le premier site à se retourner est celui dont le champ local est le plus fort. Son retournement change le signe du champ du site situé en dessous, donc provoque son retournement, qui à son tour entraîne le retournement de son voisin, etc.

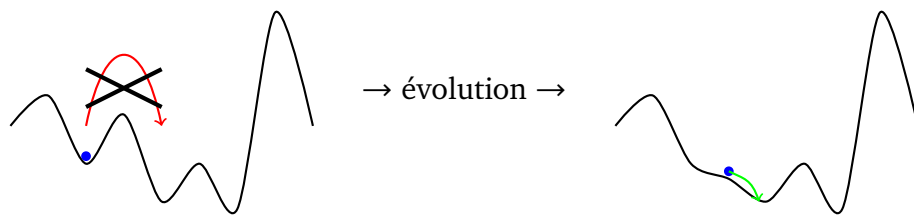


FIGURE 1.2 – L’évolution d’un état métastable vers un autre ne peut se faire qu’en faisant disparaître une barrière d’énergie à cause d’un changement de conditions extérieures.

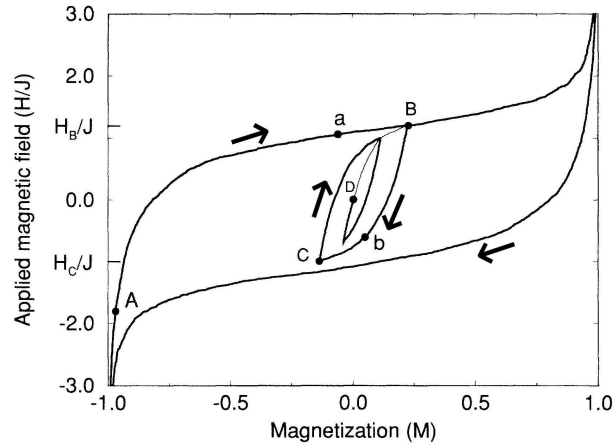


FIGURE 1.3 – Aimantation du système lorsque le champ extérieur est augmenté ou diminué. On remarque que le système est hystérétique. D'après [10].

1.1.2 Conséquences de cette dynamique

Sethna et coll. ont étudié les conséquences de cette dynamique en dimension 3 pour une distribution des h_i gaussienne de variance R centrée en 0 [10]. R quantifie le degré de désordre du système. Ces auteurs obtiennent trois résultats.

Hystérésis

Le premier est l'apparition d'une hystérésis des courbes d'aimantation, comme le montre la figure 1.3.

L'interprétation en terme de paysage énergétique permet de comprendre l'origine de cette hystérésis. Si l'évolution du champ dans un sens fait disparaître un minimum local comme schématisé sur la figure 1.2, le système tombe dans le minimum local le plus proche. Bien que l'évolution inverse du champ fasse réapparaître ce minimum, la dynamique imposée au système ne lui permet pas d'y revenir.

Existence d'un désordre critique R^*

Le second résultat, beaucoup moins trivial, concerne l'existence d'un point critique pour la distribution de taille des avalanches. Si on note s le nombre de spins impliqués dans une avalanche, la distribution $D(s)$ des tailles d'avalanches dépend de la compétition entre l'intensité du désordre et le couplage, caractérisée par le rapport R/J . Si R est grand devant J , le terme de couplage

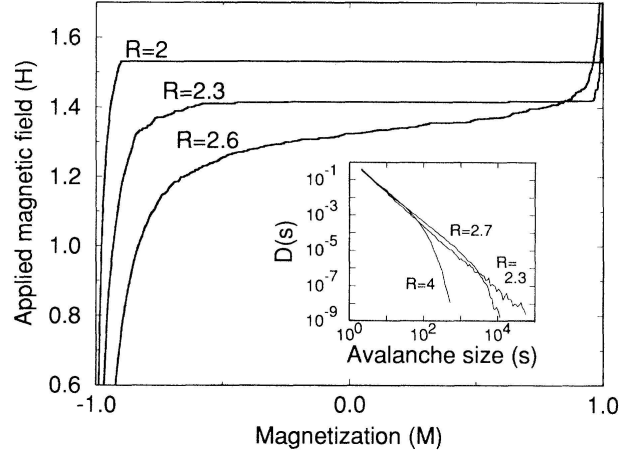


FIGURE 1.4 – Forme de la courbe d’aimantation en fonction du désordre R . Le désordre critique a été estimé ici par les auteurs à $R^* = 2.23$. L’insert montre la distribution de taille d’avalanches $D(s)$, et met en évidence l’invariance d’échelle à proximité du point critique R^* [10].

plus proches voisins du hamiltonien (1.1) est négligeable devant le désordre, le champ local est la somme du champ extérieur et du champ aléatoire local, et les spins s’alignent indépendamment de leurs voisins. Les avalanches sont alors essentiellement de taille 1. Par contre, si $R \ll J$, le terme de couplage est prédominant, et la taille des avalanches devient significative.

Sethna et coll. ont montré numériquement l’existence d’un désordre critique R^* en dessous duquel certaines avalanches sont macroscopique, c’est à dire impliquent une fraction finie des sites du réseau dans la limite d’un réseau infini. Quand on approche le désordre critique par valeurs supérieures, la taille maximale des avalanches diverge. Cette divergence se reflète dans le comportement des courbes d’aimantation comme l’illustre la figure 1.4. Continues pour $R > R^*$, celles-ci deviennent discontinues en dessous. La pente maximale des isothermes diverge à l’approche de R^* pour $R > R^*$, tandis que l’amplitude du saut d’aimantation croît continûment en dessous de R^* .

Ces propriétés évoquent le comportement observé à proximité du point critique de la transition paramagnétique-ferromagnétique à l’équilibre pour un système non désordonné. L’absence de taille caractéristique des avalanches et l’invariance d’échelle lorsqu’on approche le désordre critique par des valeurs supérieures, de même que le changement de forme des isothermes, sont typiques du comportement critique d’une transition de phase continue. Cependant, l’origine de ces propriétés est totalement différente, puisqu’il s’agit d’un phénomène *hors-équilibre*. Pour souligner ce point, Sethna et coll. ont introduit

le terme de *point critique contrôlé par le désordre*, terme que nous emploierons désormais.

Mémoire du point de demi-tour – RPM

Enfin, Sethna et coll. ont montré que le RFIM, avec cette dynamique, présente la propriété de *mémoire du point de demi-tour* (*Return-Point Memory*, RPM). Cette propriété, dont la démonstration figure en annexe D, est illustrée sur la figure 1.3 pour l'évolution en champ $H_A-H_B-H_C-H_B$. Au cours de la boucle mineure $H_B-H_C-H_B$, l'évolution est hystérétique : le système ne passe pas par le même chemin à l'aller et au retour. Cependant, lorsqu'on termine la boucle en H_B , on retrouve le même état *microscopique* que la première fois où le champ est passé en H_B : le système se rappelle l'état du point où on a fait demi-tour. Cette propriété reste valable pour les boucles partielles, comme celle passant par le point D, si bien que le système repasse par toute la suite des points où on a fait demi-tour dans le passé.

1.1.3 Réalisations expérimentales

Motivations de l'approche de Sethna et coll.

Le modèle d'Ising *pur* (c'est à dire sans désordre) a été introduit par Ernst Ising en 1925 [13], pour décrire la transition ferromagnétique-paramagnétique. Pour une dimension de l'espace supérieure ou égale à 2, ce modèle présente une transition de phase du deuxième ordre à une température critique³. En dessous de cette température critique, il existe une aimantation spontanée M_0 en champ nul. En fonction du champ, l'aimantation présente une discontinuité réversible à champ nul, passant de $-M_0$ à M_0 .

Par rapport à ce cas idéal, une expérience réelle montre le plus souvent une courbe d'aimantation en fonction du champ non seulement continue, mais qui plus est hystérétique. Une mesure fine de l'aimantation montre de plus que celle-ci évolue par sauts de taille variable lorsqu'on balaie le champ : c'est l'effet Barkhausen [14, 15]. Il peut arriver que les sauts observés d'un site sur l'autre soient reproductibles (fig. 1.5).

Dans certains systèmes, l'évolution ne se produit que lorsqu'on balaie le champ, et il semble impossible de relaxer pour atteindre l'état d'équilibre. C'est

3. Ernst Ising (1900, 1998) était étudiant en thèse lorsqu'il a montré qu'il n'y avait pas de transition de phase ferro/para dans le modèle d'Ising unidimensionnel. Il conclut, un peu rapidement, que ce modèle ne pouvait expliquer cette transition de phase quelle que soit la dimension.

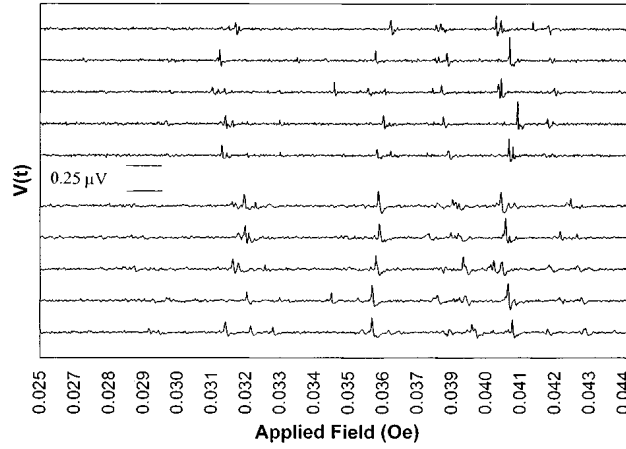


FIGURE 1.5 – Reproductibilité de l’effet Barkhausen pour un ruban de $\text{Fe}_{21}\text{Co}_{64}\text{B}_{15}$ [16]. On mesure le signal induit pour des balayages successifs du champ magnétique. Les 5 balayages du haut sont effectués à une vitesse plus lente que les 5 balayages du bas. On remarque une certaine reproductibilité des groupes de pics.

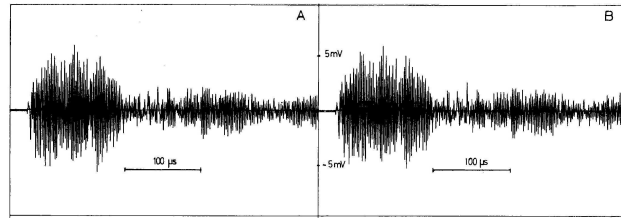


FIGURE 1.6 – Mesure de l’émission acoustique au cours de deux cycles en température d’un alliage Cu-Zn-Al. Le réseau cristallin change en fonction de la température, c’est la transformation martensitique. On remarque une très bonne reproductibilité entre les deux cycles [18].

ce type d’observations qui a poussé Sethna et coll. à proposer leur modélisation pour décrire cette classe de systèmes.

On peut observer des avalanches dans une grande variété de systèmes différents [17]. Ainsi, en géophysique, un tremblement de Terre est la réponse aux contraintes emmagasinées dans les zones de subduction. Par ailleurs, en métallurgie, la transition de phase entre austénite et martensite se manifeste par l’apparition brutale de domaines de martensite, associée à l’émission de sons qui permettent de détecter les avalanches et d’en vérifier la reproductibilité (fig. 1.6). Cependant, à notre connaissance, il n’existe que deux systèmes pour lesquels on semble observer un point critique contrôlé par le désordre, c’est à dire la transition d’un régime d’avalanches microscopiques vers un régime où la plus grande avalanche est macroscopique.

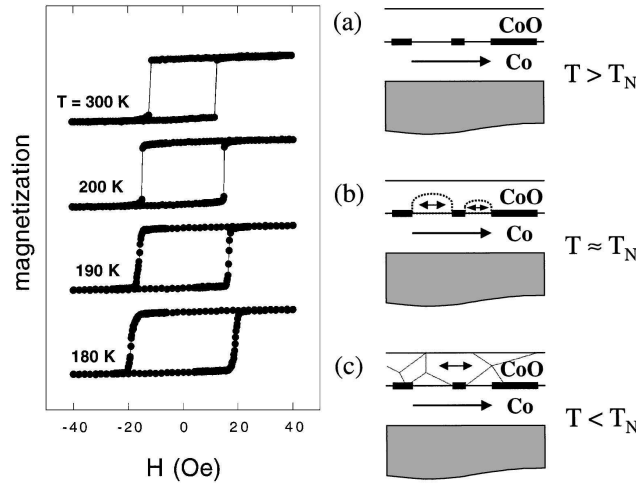


FIGURE 1.7 – Courbes d’aimantation des films minces Co/CoO en fonction de la température qui règle le couplage entre les deux couches. T_N est la température de Néel *bulk* de la couche antiferromagnétique CoO. Au-dessus de T_N , seule la couche de Co est ordonnée, en dessous, un ordre apparaît dans la couche de CoO, introduisant de la frustration à proximité de la frontière entre les deux couches [19].

Films minces de Co/CoO

Berger et coll. [19] ont mesuré des courbes d’aimantation de films minces Co/CoO (fig. 1.7). En faisant varier la température, ces auteurs font varier le couplage entre la couche ferromagnétique de cobalt, et la couche antiferromagnétique d’oxyde de cobalt. Ils observent alors un raidissement des isothermes, qu’ils interprètent comme un point critique contrôlé par le désordre. Cependant, les exposants critiques qu’ils déduisent sont différents de ceux calculés pour le RFIM à température nulle par Perković et coll. [20]. Les films étant minces, cet écart est justifié par la différence de dimension de l’espace entre les expériences (2D) et les simulations (3D).

Alliages Cu-Al-Mn

Un autre système magnétique, cette fois clairement 3D, a été étudié par Marcos et coll. [21]. Ces auteurs mesurent des boucles d’hystérésis dans différents alliages de Cu-Al-Mn en faisant varier la concentration de manganèse et la température. Les propriétés magnétiques de ces alliages non stoechiométriques proviennent de moments magnétiques localisés sur les atomes de manganèse, dont la concentration contrôle le rapport des interactions ferromagnétiques et antiferromagnétiques. Ces auteurs déduisent de leurs mesures des exposants critiques compatibles avec ceux de Berger et coll. [19], donc différents de ceux

du RFIM 3D. Ils en concluent que le système étudié par Berger et coll. est probablement tridimensionnel, et que la différence avec le RFIM est sans doute liée à la présence d'échange aléatoire dans les deux systèmes.

RPM

Les auteurs des deux articles ne reportent ni l'un ni l'autre, des mesures de RPM dans leurs systèmes respectifs. La seule mesure de RPM microscopique dont nous ayons connaissance a été réalisée dans des multicouches Co/Pt par Pierce et coll. [22, 23, 24]. Grâce à une mesure de speckle X, ils concluent que, malgré une certaine similarité, leur système ne revient pas au même état microscopique au bout d'une boucle, bien que revenant au même point sur la boucle d'hystérésis macroscopique. Une modélisation numérique leur permet de suggérer que l'absence d'un RPM parfait résulte de la présence d'échange aléatoire dans leur système. De fait, la démonstration du RPM proposée par Sethna et coll. [10] et reprise en annexe D n'est valable que pour les systèmes purement ferromagnétiques.

Il faut aussi mentionner les expériences de Lilly et coll. [25] qui ont observé du RPM macroscopique en mesurant par une technique capacitive la quantité d'hélium superfluide condensé dans des films de polycarbonate avec une forte densité de trous quasi cylindriques.

1.1.4 Bilan : la complexité des systèmes magnétiques

Aucun système expérimental dont nous ayons connaissance n'est donc décrit sans ambiguïté par le RFIM athermique. La grande différence entre les différents systèmes expérimentaux et le modèle provient de la présence de couplages antiferromagnétiques.

Dans ce travail, nous recherchons le comportement du RFIM athermique dans un système ne présentant que des couplages de type ferromagnétique : la condensation d'un fluide dans un milieu poreux. Nous justifions dans la partie suivante le bien-fondé de cette affirmation.

1.2 RFIM et transition liquide-gaz dans les milieux poreux

1.2.1 Modèle d'Ising et transition liquide-gaz

La transition liquide-gaz *bulk* fait partie de la classe d'universalité Ising 3D. On peut la modéliser grâce au modèle de gaz sur réseau, qui est une réécriture

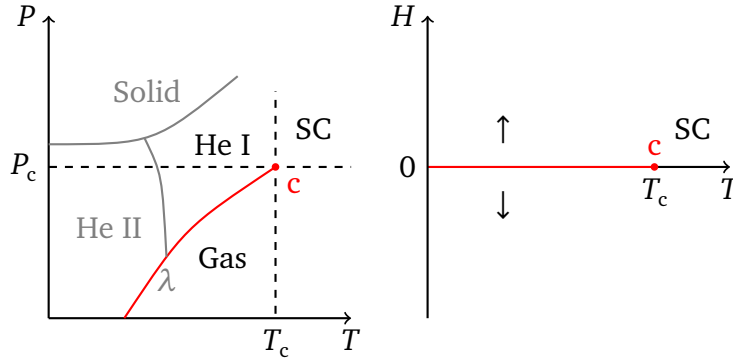


FIGURE 1.8 – Diagramme de phase schématique de l’hélium 4 (semi-log) et diagramme de phase du modèle d’Ising *pur*. La topologie des deux diagrammes est similaire. Dans les deux cas, la ligne de la transition de phase considérée (en rouge) se termine par un point critique noté c . Au delà de ce point, une seule phase existe, la phase supercritique (SC).

de la formulation classique du modèle d’Ising. Au lieu d’avoir un spin pointant vers le haut ou vers le bas, chaque site est occupé par 0 ou 1 particule. Un échange de type ferromagnétique favorise une occupation identique des sites plus proches voisins, modélisant ainsi l’énergie de surface qui tend à limiter les interfaces entre le liquide et le gaz⁴. La densité du fluide se calcule en moyennant l’occupation de tous les sites.

Dans Ising comme dans le système liquide-gaz, il existe deux phases ordonnées en dessous d’une température critique (aimantation globale négative ou positive, phase peu dense ou dense). Le passage, à température constante, d’une phase ordonnée à l’autre est une transition de phase du *premier* ordre. Dans les deux cas, il n’y a pas de changement de symétrie au cours de cette transition de phase. Rien n’interdit donc de passer continûment d’une de ces phases à l’autre. Ceci rend possible l’existence d’un point critique sur les diagrammes de phase qui sont représentés à la figure 1.8.

1.2.2 Manifestation du désordre dans la transition liquide-gaz

Brochard et de Gennes ont proposé en 1983 que le RFIM pouvait modéliser le comportement de la transition liquide-gaz ou la séparation de phase d’un mélange binaire dans un milieu poreux désordonné [2].

4. Cet échange ferromagnétique modélise l’interaction attractive entre particules. Si deux sites plus proches voisins ne sont pas pareillement occupés, cela coûte de l’énergie au système (comme la tension de surface).

Dans les deux cas, selon le signe de l'interaction avec la matrice poreuse, on favorise, au contact de la matrice, une des deux phases par rapport à l'autre. Pour la transition liquide-gaz, un substrat mouillant favorise la phase liquide, tandis que, pour un mélange binaire A-B, un substrat plus attractif pour A que pour B favorise la phase riche en A.

1.2.3 Description en champ moyen local

Description du modèle

Dans cette optique, Kierlik et coll. [9] ont introduit un modèle athermique de gaz sur réseau désordonné pour décrire de façon unifiée la condensation capillaire de fluides dans des matériaux poreux, quelle que soit leur structure. La modélisation part du hamiltonien

$$\mathcal{H} = -w_{\text{ff}} \sum_{\langle i,j \rangle} \tau_i \eta_i \tau_j \eta_j - w_{\text{sf}} \sum_{\langle i,j \rangle} [\tau_i \eta_i (1 - \eta_j) + \tau_j \eta_j (1 - \eta_i)] \quad (1.3)$$

où w_{ff} et w_{sf} sont les couplages attractifs fluide/fluide et fluide/solide. τ_i vaut 1 si le site i est occupé par le fluide, et 0 dans le cas contraire. η_i vaut 0 si le site est occupé par une particule de silice, 1 sinon. Le désordre est défini par la donnée de $\{\eta_i\}$.

Le premier terme de la somme favorise l'occupation par du fluide de deux sites voisins non occupés par la silice ($\eta_i = \eta_j = 1$), tandis que le second favorise l'occupation par du fluide des sites voisins de la silice.

Ce modèle présente plusieurs différences avec le RFIM. D'une part, les sites de silice ne sont pas accessibles aux particules de fluide dont on étudie la distribution. Ce modèle est dilué. D'autre part, le champ aléatoire est uniquement attractif, reflétant l'interaction attractive entre un atome d'hélium et la silice de la matrice poreuse. En outre, le désordre aléatoire ressenti par les spins n'est pas purement local, puisqu'il est induit par les sites voisins occupés par de la silice. Il résulte de ces différences que le hamiltonien du système est identique à celui d'un modèle d'Ising dilué avec champ aléatoire non symétrique et corrélé spatialement. La question se pose alors de la validité des résultats de Sethna et coll. dans ce cas.

On souhaite connaître l'occupation de chaque site i où il n'y a pas de particule de silice ($\eta_i = 1$) dans l'ensemble grand-canonique (température T et potentiel chimique μ). On commence par écrire l'énergie libre comme fonc-

tionnelle de la densité. Dans l'approximation de champ moyen, on a

$$\begin{aligned}
 F(\{\rho_i\}) &= U - TS \\
 &= -w_{\text{ff}} \sum_{\langle i,j \rangle} \rho_i \rho_j \\
 &\quad - w_{\text{sf}} \sum_{\langle i,j \rangle} [\rho_i(1 - \eta_j) + \rho_j(1 - \eta_i)] \\
 &\quad + T k_B \sum_i [\rho_i \ln \rho_i + (1 - \rho_i) \ln(1 - \rho_i)]
 \end{aligned} \tag{1.4}$$

où $\rho_i = \langle \eta_i \tau_i \rangle$. Le dernier terme provient du fait que, pour pouvoir écrire la fonctionnelle, on a dû se placer dans l'approximation de champ moyen local. On fixe la taille d'un nœud du réseau par l'échelle physique du matériau poreux à l'intérieur duquel on étudiera la condensation (de l'ordre de un nanomètre). Un tel nœud contient donc quelques centaines ou milliers d'atomes d'hélium, et possède à ce titre une entropie de configuration. Il en résulte que la température influe sur le paysage énergétique. Pour autant, comme Sethna et coll., les auteurs étudient bien le cas d'une dynamique athermique.

Le potentiel thermodynamique qu'il faut minimiser dans l'ensemble grand-canonique est le grand-potentiel, qui peut donc lui aussi s'écrire comme fonctionnelle de la densité

$$\Omega(\{\rho_i\}) = F(\{\rho_i\}) - \mu \sum_i \rho_i. \tag{1.5}$$

En annulant la dérivée de ce potentiel par rapport aux variables ρ_i , on obtient un système non-linéaire de N équations (N étant le nombre de sites du réseau)

$$\rho_i = \frac{\eta_i}{1 + \exp \left[-\beta \left(\mu + \sum_{j \in v(i)} (w_{\text{ff}} \rho_j + w_{\text{sf}} (1 - \eta_j)) \right) \right]} \tag{1.6}$$

où $v(i)$ désigne les voisins du site i (et $\beta = 1/k_B T$). Ce système peut avoir un grand nombre de solutions, qui peuvent être des minima, des points-selles ou des maxima du grand potentiel.

La résolution itérative de ce système en partant d'une configuration quelconque assure de tomber sur un minimum [11]. En l'absence d'activation thermique, cette solution est métastable. Pour un potentiel chimique très négatif, l'itération en partant d'un état où tous les sites sont vides conduit à l'état d'équilibre (unique). Lorsqu'on augmente le potentiel chimique d'un petit incrément, cet état n'est plus solution du nouveau système à résoudre. L'itération de (1.6) produit alors une solution actualisée. Kierlik et coll. observent que cette solution correspond à l'état métastable le plus proche de l'état initial obtenu en

ne faisant que descendre dans le paysage de grand potentiel. Si aucune barrière d'énergie entourant l'état métastable initial n'a disparu dans l'intervalle de potentiel chimique considéré, la solution trouvée correspond à cet état métastable, déplacé par la modification du potentiel chimique. Cette évolution est équivalente à suivre réversiblement le minimum. Si, par contre, le minimum initial a disparu, la solution trouvée est le nouveau minimum le plus proche. Comme pour le modèle de Sethna et coll., cette évolution est alors irréversible.

Résultats sur un poreux aléatoire

Kielik et coll. ont étudié ce modèle en utilisant comme matériau poreux une matrice aléatoire [9]. Ils ont calculé des courbes d'hystérésis globales (entre les deux états saturés vide et plein), ainsi que ce qu'on appelle des courbes de balayage (*scanning curves*), c'est-à-dire des courbes obtenues en inversant le signe de l'évolution du champ extérieur à différents points sur les branches d'adsorption ou de désorption globales⁵. Ces courbes ressemblent qualitativement aux courbes mesurées dans certaines classes de poreux.

Pour chaque potentiel chimique, Kierlik et coll. ont ensuite cherché les états de plus basse énergie en échantillonnant l'ensemble des états métastables (en tirant au hasard la configuration initiale du système (1.6)). Ils ont ainsi pu mettre en évidence qu'en dessous d'une température critique, on avait coexistence de deux minima absolus du grand potentiel, correspondant à une vraie transition de phase sous-jacente entre une phase légère et dense. Cependant, l'hystérésis de leur modèle existe de part et d'autre de cette température critique, contrairement à ce qui serait le cas pour un système sans désordre décrit par l'équation d'état d'un fluide de Van der Waals.

Application du modèle à un poreux réaliste

Tous ces résultats ont été obtenus avec un matériau poreux aléatoire. Les sites solides sont tirés au hasard dans le cube de la simulation, et ne sont donc pas corrélés. Ce n'est évidemment pas représentatif d'un matériau poreux physiquement envisageable, où les particules solides doivent toutes être connexes.

Durant sa thèse, François Detcheverry [11] a donc appliqué ce modèle à l'adsorption de l'hélium dans des aérogels de silice numériquement synthétisés par un algorithme d'agrégation d'amas limitée par diffusion (*Diffusion Limited Cluster Agregation*, DLCA [26, 27]). Ces travaux répondaient aux questions soulevées par les travaux expérimentaux qui seront présentés plus loin (§ 1.3.1). Il a montré que la forme des isothermes dépendait à la fois de la porosité de

5. Ces boucles sont l'équivalent des boucles dites mineures en magnétisme, telles que celles représentées sur la figure 1.3.

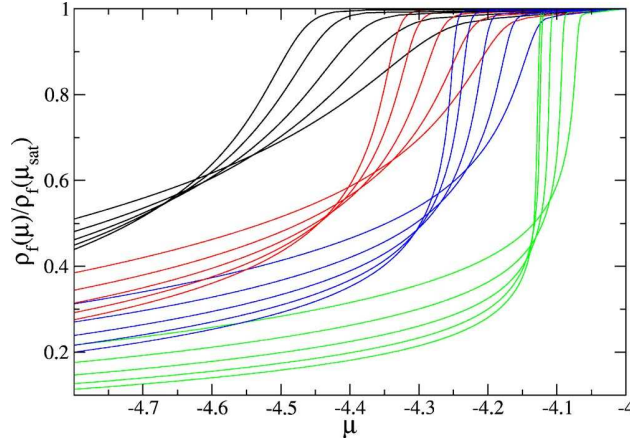


FIGURE 1.9 – Effet de la porosité des aérogels et de la température sur la forme des isothermes d'adsorption du modèle en champ moyen local. De gauche à droite, la porosité vaut 87% , 90% , 92% , 95%. Pour chaque porosité (représentée par une couleur), la température est croissante de gauche à droite [30].

l'aérogel [28], mais aussi, pour un désordre donné, de la température [29]. Ces résultats sont résumés sur la figure 1.9.

Rôle de la température Pour une porosité donnée, les auteurs observent que la boucle d'hystérésis disparaît à haute température, et se raidit quand la température diminue [29]. Cette évolution résulte de la modification de la forme du paysage énergétique. À basse température, le terme U domine $-TS$ et le paysage de grand potentiel est fortement accidenté par le désordre, ce qui donne lieu à l'hystérésis entre condensation et évaporation. À assez haute température, le terme entropique domine les deux autres termes dans l'équation du paysage de grand potentiel (1.5), qui, eux, sont indépendants de la température. On a

$$S(\{\rho_i\}) = \sum_i s_i \quad (1.7)$$

avec

$$s_i, \eta_i=1(\rho_i) = -k_B(\rho_i \ln \rho_i + (1 - \rho_i) \ln(1 - \rho_i)) \quad (1.8)$$

l'entropie d'un site occupé par du fluide. Comme la fonction $-Ts_i$ a un seul minimum en $\rho_i = 0.5$, le terme entropique a tendance à lisser le paysage. On peut ainsi comprendre que l'hystérésis disparaisse au-dessus d'une température assez élevée.

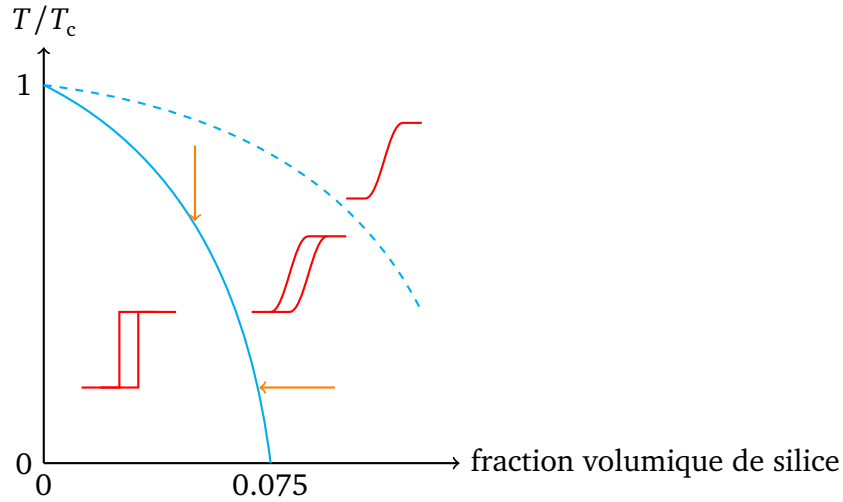


FIGURE 1.10 – Schéma du diagramme de phase (T , fraction volumique de silice) des isothermes d’adsorption dans les aérogels numériques. En dessous de la courbe en trait continu $T^* = f(\text{fraction volumique de silice})$, l’isotherme d’adsorption est abrupte, au-dessus elle est graduelle. Cette ligne est une ligne de points critiques, la taille des avalanches diverge lorsqu’on suit les flèches oranges. La courbe en pointillés sépare les régimes avec et sans hystérésis (d’après [29, 30]).

Diagramme de phase température–porosité Pour une porosité donnée, Detcheverry et coll. [30] ont montré par une analyse en taille finie qu’en dessous d’une température T^* , les isothermes d’adsorption deviennent verticales. Ce changement signe l’apparition d’une macroavalanche remplissant tout l’échantillon pour un pas de potentiel chimique infinitésimal.

T^* augmente avec la porosité. Plus la porosité est grande (plus la fraction volumique de silice est faible⁶), plus T^* se rapproche de T_c . Inversement, en dessous d’une porosité critique, T^* est nulle : les isothermes sont continues à toute température. Ce comportement est schématisé par le diagramme de phase (T , fraction volumique de silice) de la figure 1.10. En dessous de la courbe en trait continu $T^* = f(\text{fraction volumique de silice})$, les isothermes d’adsorption sont raides du fait de la présence d’une macroavalanche remplissant l’échantillon d’un coup. Au-dessus de cette courbe, il n’y a pas d’avalanche macroscopique et les isothermes sont continues⁷.

La courbe T^* du diagramme de phase est une ligne de points critiques contrôlés par le désordre (cf. § 1.1.2). La taille des avalanches diverge quand

6. fraction volumique de silice = $1 - \text{porosité}$.

7. Notons bien que l’hystérésis peut subsister au-dessus de cette courbe.

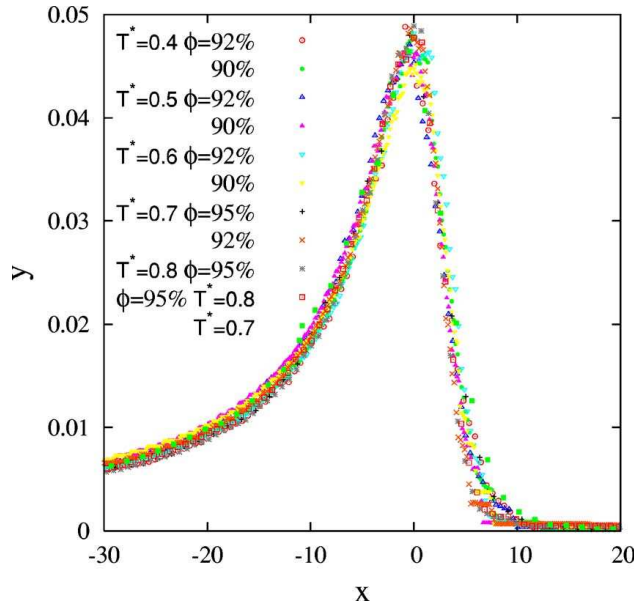


FIGURE 1.11 – *Scaling* de la dérivée des isothermes numériques pour différentes températures T et porosités Φ proches de la ligne de points critiques (cf. fig. 1.10) [30].

on suit les flèches de la figure 1.10, soit en réduisant la fraction volumique de silice, soit en diminuant la température. Ce comportement critique implique que la forme des isothermes suit une fonction de *scaling* (fig. 1.11), avec des exposants critiques compatibles avec ceux trouvés pour les courbes d'aimantation du RFIM à température nulle [31]. La fraction volumique de silice de l'aérogel joue donc le rôle du désordre.

1.2.4 Bilan

Suffisamment peu désordonnés tout en étant physiquement réalisables, les aérogels semblent être des bons candidats expérimentaux pour observer l'existence d'un point critique contrôlé par le désordre et ses conséquences.

1.3 Historique de la transition liquide-gaz dans les aérogels

Le cadre théorique que nous venons de décrire s'est construit en parallèle aux résultats expérimentaux dont nous allons maintenant brosser une rapide

revue. Nous commencerons par les résultats mettant en jeu l'hélium, puis décrirons des systèmes avec d'autres fluides.

1.3.1 Un bref historique de l'hélium dans les milieux poreux

L'hélium en dessous de sa température critique liquide-gaz ($T_c \approx 5.195 \text{ K}$ [32]) est un système de choix pour étudier les transitions de phase. Bien que travailler à basse température soit très contraignant expérimentalement, cela se révèle être un avantage pour ce type d'études en terme de pureté du système. En effet, à si basse température, les impuretés se solidifient nous permettant d'étudier un système bien contrôlé⁸. Par ailleurs, la transition superfluide, archétype d'une transition de phase continue, ne s'observe que dans l'hélium (3 ou 4).

Quelques années après la découverte par Keesom et coll. (1932) de la transition λ , le premier effet d'un milieu poreux en contact avec de l'hélium est observé : c'est l'effet fontaine [33] découvert par Allen et Jones à Cambridge (UK). Depuis lors, l'hélium a été intensivement étudié dans de très nombreux milieux poreux, comme résumé dans un article de revue de Reppy [34]. Nous nous intéressons ici aux dernières étapes de l'aventure qui ont suscité les recherches présentées ici.

Les mesures de la transition superfluide de l'hélium 4 dans un échantillon de Vycor, un matériau poreux commercial⁹ ayant pour cette expérience des pores de diamètre environ 60 \AA , ont montré que la transition superfluide survivait à ce type de confinement, et que l'exposant critique ζ (reliant la fraction superfluide à la température) avait la même valeur que pour du liquide *bulk* [35]. Vers la fin des années 1980, la transition superfluide a été mesurée dans d'autres types de matériaux poreux, les aérogels de silice, où en plus du confinement, l'effet d'un désordre gelé peut être étudié. De la même manière, la transition superfluide de l'hélium 4 survit dans ces matériaux, se produisant à une température bien définie malgré l'environnement désordonné des substrats utilisés. Par contre, l'exposant critique ζ est fortement modifié [36] par rapport à sa valeur *bulk*. Il est remarquable que l'aérogel, qui n'occupe dans le cas de Chan et coll. que 6% de l'espace (porosité de 94%), ait un effet si important sur la transition de phase.

D'autres transitions de phase peuvent être étudiées dans l'hélium à basse température. Assez naturellement, l'influence des aérogels sur la transition

8. Les seules impuretés que nous ne maîtrisons pas sont les traces d'hélium 3 naturellement présentes dans l'hélium 4 que nous utilisons.

9. Corning Inc.

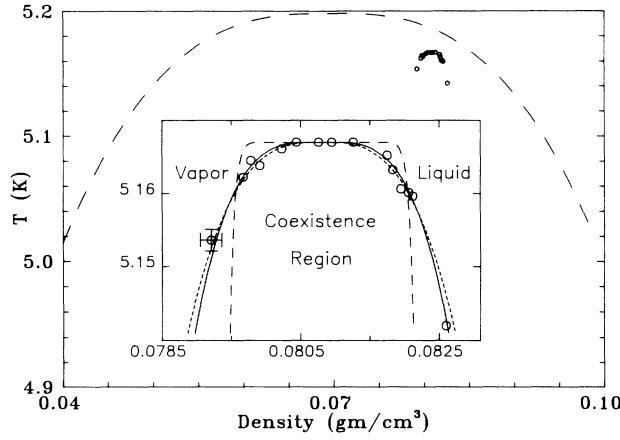


FIGURE 1.12 – Domaine de coexistence liquide-vapeur de l’hélium 4 dans un aérogel mesuré par Wong et Chan [3]. L’insert est un zoom des points de la figure principale, situés sous la courbe de coexistence - en tirets- de l’hélium pur.

liquide-gaz a été mesurée¹⁰ par Wong et Chan [3]. Ces auteurs ont réalisé des mesures de chaleur spécifique isochores, et des isothermes de condensation pour l’hélium confiné dans un aérogel de porosité 95%. Ils ont interprété leurs résultats en termes d’une transition de phase à l’équilibre, déplacée par le désordre. Cette interprétation donne lieu au diagramme de phase à l’équilibre, représenté à la figure 1.12, avec un point critique liquide-gaz diminué de 31 mK par rapport à sa valeur *bulk*, et un domaine de coexistence beaucoup plus étroit.

Cependant, des mesures ultérieures d’isothermes avec un pendule de torsion réalisées par Claude Gabay durant sa thèse [5, 37, 38], confirmées ensuite par des mesures réalisées par Lambert et coll. [6] et Herman et coll. [8], ont montré que, même sous le point critique présumé, les isothermes avaient des pentes finies (non résolues dans les expériences de Wong et Chan [3]). Elles ont également révélé une forte hystérésis entre le remplissage et la vidange, qui montre que la condensation et l’évaporation de l’hélium dans les aérogels est un processus *hors d’équilibre*.

1.3.2 Autres systèmes de deux fluides dans un aérogel

La recherche d’un comportement de type RFIM dans des systèmes fluides a donné lieu à de nombreuses recherches. A la suite de ses travaux sur l’hélium,

10. Le diagramme de phase (concentration, température) du mélange ^3He - ^4He ou la transition superfluide de l’hélium 3 ont aussi été étudiés dans les aérogels.

le groupe de Chan a également étudié la condensation d'azote dans un aérogel (Wong et coll. [4]) et a pareillement conclu à l'observation d'un véritable comportement critique déplacé par le désordre¹¹.

La séparation de phase de mélanges binaires confinés dans un aérogel a également été étudiée. De façon similaire à la condensation, il doit y avoir une séparation en deux phases non miscibles lorsque la température décroît (démixtion). Si une des espèces fluides a une affinité plus importante que l'autre avec la matrice poreuse, celle-ci peut modifier le comportement de la transition de phase. Originellement, la séparation de phase de différents systèmes binaires a été étudiée dans du Vycor, mais les résultats se sont révélés plutôt interprétables en termes de mouillage différentiel de la surface des pores qu'en termes de démixtion macroscopique. A la suite des travaux sur l'hélium dans les aérogels, la séparation de phase de mélanges lutidine-eau ou acide isobutyrique-eau a également été étudiée dans des hydrogels. Des mesures de diffusion de la lumière ou de neutrons ont mis en évidence des dynamiques lentes au voisinage de la transition de phase du système pur. Ultérieurement, des mesures directes de la concentration d'acide isobutyrique (IBA) (l'équivalent d'isothermes d'adsorption) ont révélé l'existence d'un plateau (à l'échelle de la résolution des mesures) de la concentration en IBA en fonction du potentiel chimique en dessous d'une température inférieure à la température critique du mélange non confiné [40]. Le diagramme de phase résultant est analogue à celui rapporté par Wong et coll. pour l'hélium et l'azote [3, 4]. Dans tous les cas, les auteurs font l'hypothèse d'une transition de phase à l'équilibre.

Cependant, des études de diffusion de neutrons sur CO₂ confiné dans un aérogel à proximité du point critique de la transition liquide-gaz n'ont pas observé la signature attendue pour une telle transition [41] : les longueurs de corrélations dans le fluide restent finies, en accord avec une suppression de la transition de phase à cause du désordre.

Ces différents résultats sont incompatibles dans l'hypothèse d'une transition de phase à l'équilibre. Par contre, ils ne le sont pas si on suppose que l'apparition d'une partie raide dans les isothermes résulte de la transition de phase hors-équilibre proposée par Sethna et coll.

11. Cependant, dans le cas des isothermes à l'azote, Herman et coll. ont mesuré que la déformation de l'aérogel due aux forces de tension de surface étaient conséquentes [39], déformation qui n'est pas prise en compte dans l'analyse de leurs résultats par Wong et coll. [4].

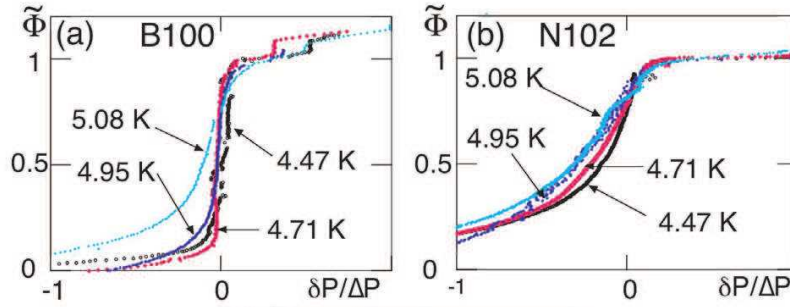


FIGURE 1.13 – Isothermes d’adsorption de deux aérogels de porosité 95% à différentes températures [42]. Seul l’échantillon synthétisé en milieu basique montre une transition en fonction de la température.

1.4 À la recherche de la transition hors-équilibre

Outre le fait que la condensation de l’hélium dans un aérogel est un processus hors-équilibre, les mesures de Lambert et coll. [6] et Herman et coll. [8] avaient révélé un raidissement des isothermes à basse température. Comme l’avaient montré Detcheverry et coll., ce comportement est qualitativement compatible avec celui attendu théoriquement dans l’hypothèse d’une transition hors-équilibre contrôlée par le désordre. Il n’a cependant été observé que pour des aérogels synthétisés en milieu basique (correspondant effectivement au processus DLCA) (fig. 1.13). Pour un aérogel synthétisé en milieu neutre, la raideur des isothermes ne dépend que très peu de la température (tout du moins dans le domaine exploré). Cette différence a été qualitativement interprétée en termes de désordre élevé des aérogels neutres (leur synthèse correspond à un processus DLA — *Diffusion Limited Agregation* — donnant lieu à des aérogels fractaux sur un grand domaine d’échelle de taille).

Suite à ces travaux, la thèse de Fabien Bonnet visait à démontrer l’existence d’une ligne de points critiques contrôlés par le désordre et à tracer un diagramme de phase en fonction de la porosité pour la condensation de l’hélium dans des aérogels basiques. La transition entre les deux régimes de condensation prédits par le modèle doit s’observer en mesurant la raideur des isothermes d’adsorption. Fabien Bonnet [7] a ainsi mesuré les isothermes d’adsorption de deux aérogels basiques, B35 (98 % de porosité) et B102 (95.5 % de porosité). Pour ces deux échantillons, les mesures reproduites à la figure 1.14 montrent un raidissement des isothermes quand la température baisse et la porosité augmente. Le fait que la forme de l’isotherme dépende de la température ne peut être expliqué par un simple modèle de condensation capillaire. Dans ce type de modèles, la forme de l’isotherme dépend surtout de la distribution de la taille

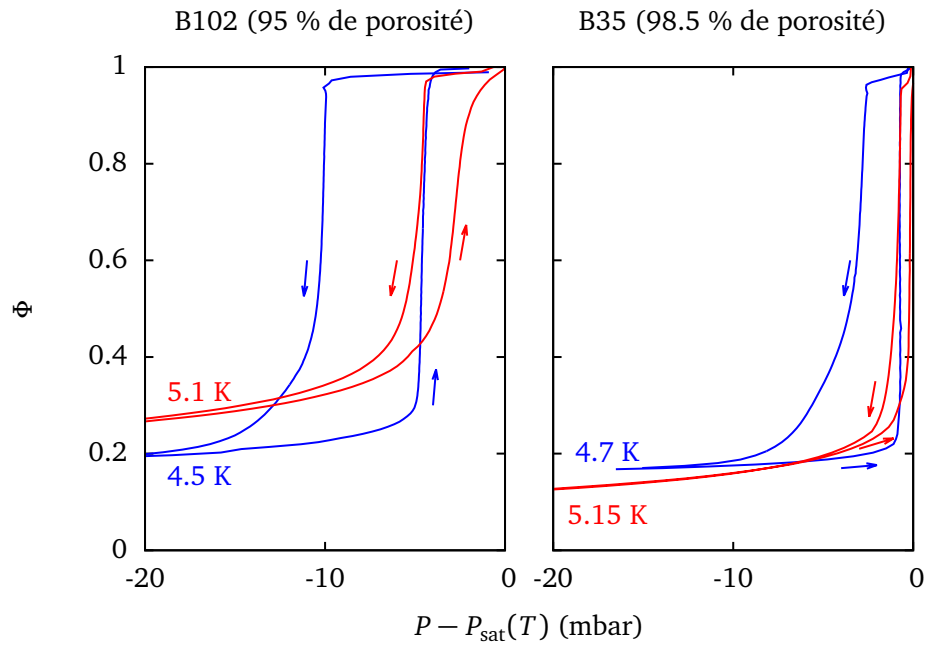


FIGURE 1.14 – Isothermes d’adsorption et de désorption dans deux échantillons de porosités différentes à différentes températures. Les flèches montrent le sens de parcours des isothermes .

des pores, et peu de la température [43, 44]. Par contre, ces résultats vont dans le sens du diagramme de phase sur la taille des avalanches tracé dans le cadre des prédictions du modèle en champ moyen local (fig. 1.10, [30]). Cependant, on n’observe jamais de divergence de la pente des isothermes.

Des mesures optiques ont montré les premiers signes de la transition entre un régime de condensation abrupt vers un régime de condensation mou en fonction de la température [42].

Notons au passage que les aérogels basiques sont les seuls matériaux où les signes de ce point critique contrôlé par le désordre ont été observés. Ainsi, par exemple, Fabien Bonnet n’a pas observé d’évolution avec la température de la forme des isothermes d’adsorption d’hélium dans du Vycor [44]. Dans ce cas, la fraction volumique de silice est tellement importante (c.-à-d. désordre tellement fort) qu’on ne peut pas passer sous la ligne séparant les régimes abrupts et graduels de la figure 1.10.

1.5 Conclusion

L’étude de la condensation de l’hélium dans les aérogels de silice s’inscrit donc dans la lignée des études de l’influence du désordre sur les transitions de phase. Un des intérêts de l’hélium par rapport aux autres fluides réside dans la très faible tension de surface entre le liquide et le gaz. Cela lui permet alors de se condenser dans un aérogel sans (trop) le déformer (Herman et coll. [39]).

Proposée comme une réalisation expérimentale du RFIM à l’équilibre, la condensation de l’hélium dans un aérogel a été observée comme telle avant que ne soit mis en évidence le caractère hystérétique du phénomène. Detcherry et coll. ont alors développé un modèle en champ moyen local pour expliquer la dépendance en température de la forme des isothermes.

Si la condensation de l’hélium dans un aérogel est effectivement bien décrite par le modèle en champ moyen local, elle doit se faire par avalanches successives dont la taille obéit à une certaine distribution. À notre connaissance, jusqu’à présent, les seules observations d’avalanches dans ce type de systèmes ont été réalisées avec de l’hélium superfluide dans des membranes (Lilly et coll. [25, 45]). Cependant, aucun signe de transition entre un régime de condensation molle et abrupte n’est évoqué.

Les résultats que nous présentons dans ce travail montrent que la condensation de l’hélium dans un aérogel basique est bien décrit par ce modèle. Nous observons à la fois la manifestation du point critique contrôlé par le désordre introduit par Sethna et coll. (chapitre 3), et le caractère athermique du système, avec en particulier l’observation du RPM microscopique (chapitre 5). Aucune avalanche individuelle n’a pu être isolée, et nous donnons au chapitre 4

quelques arguments permettant de le comprendre. Avant de décrire les résultats, nous commençons par décrire le dispositif expérimental qui a permis de réaliser ces mesures (chapitre [2](#)).

Chapitre 2

Dispositif expérimental

À l'équilibre, la transition liquide gaz peut s'observer soit en faisant varier la température à pression fixée, soit en faisant varier la pression à température fixée. Comme celles de mes prédécesseurs, les expériences réalisées au cours de cette thèse l'ont été à température fixe en variant la pression, ce qui correspond au cas étudié par Sethna et coll.

Réaliser une isotherme consiste à fixer la température de l'échantillon et du fluide, et à mesurer la quantité de matière condensée au cours d'une excursion de pression.

Dans ce chapitre, nous décrivons dans un premier temps les échantillons sur lesquels nous avons travaillé (§ 2.1). Le dispositif expérimental est ensuite décrit dans deux parties : le cryostat au paragraphe 2.2 et le contrôle des isothermes au paragraphe 2.3. Nous terminons cette description par quelques résultats de diffusion élastique de la lumière utiles pour l'analyse des données au paragraphe 2.4.

Sommaire

2.1 Échantillons	28
2.2 Cryostat	29
2.2.1 Accès optique	29
2.2.2 Régulation de température	31
2.3 Contrôle de la quantité de matière	36
2.3.1 Calcul de la fraction condensée	38
2.3.2 Améliorations apportées depuis la thèse de Fabien Bonnet	39
2.4 Mesures optiques	41
2.4.1 Régime de Rayleigh	42
2.4.2 Régime de Rayleigh-Gans	43

2.1 Échantillons

Un aérogel est un matériau poreux synthétique issu d'un gel, dont la composante liquide a été remplacée par du gaz. Il en résulte un matériau solide ayant une porosité allant de 85 % à 99.9 %. L'utilisation des aérogels reste pour le moment assez confidentielle avec quelques applications mettant en jeu les propriétés isolantes remarquables des aérogels. Leur indice optique ajustable sur une large gamme leur permet de servir dans les détecteurs Čerenkov [46], tandis que leur densité particulièrement faible a permis de freiner, sans les dégrader, des particules de la comète Wild 2 lors de sa traversée par la sonde américaine Stardust en 2004.

La synthèse des aérogels de silice implique une réaction de polymérisation d'organométalliques à base de silicium. Le pH du milieu de synthèse joue sur la cinétique de la réaction de polymérisation, et *in fine* sur la structure des aérogels synthétisés.

Pour synthétiser des aérogels numériques ayant les mêmes propriétés structurales que les aérogels *réels*, les synthèses numériques miment le mécanisme de formation de l'aérogel. Les aérogels numériques utilisés par François Detchevery durant sa thèse pour réaliser ses simulations ont été synthétisés par l'algorithme DLCA¹ (*Diffusion Limited Cluster Aggregation* [26, 27, 28]). L'algorithme DLCA reproduit les structures observées dans le cas des aérogels synthétisés en conditions basiques [47]. Afin de se rendre compte du type de structures obtenues par DLCA, la figure 2.1 représente un aérogel numérique que j'ai synthétisé.

Mon travail expérimental s'est concentré sur B102, un aérogel synthétisé sous conditions de pH basique ayant une densité de 102 g.L^{-1} . Par ailleurs, j'ai analysé des données acquises par Fabien Bonnet durant sa thèse sur B35 (synthèse basique, 35 g.L^{-1}) et N102 (synthèse neutre, 102 g.L^{-1}). 102 g.L^{-1} et 35 g.L^{-1} correspondent à des porosités respectives de 95 % et 98.5 %. Tous ces aérogels sont des cylindres de 14 mm de diamètre et de 3.7 mm d'épaisseur. La longueur de corrélation de la silice vaut environ 20 nm pour B102 [42]. Celle-ci fixe ensuite les échelles de taille dans les aérogels numériques.

Ces aérogels ont été synthétisés spécialement pour ces expériences par Fabien Bonnet durant sa thèse, en collaboration avec Florence Despetis du Laboratoire Charles Coulomb de Montpellier. Une attention particulière a été portée à l'état des surfaces des échantillons. En effet, les expériences réalisées

1. On commence par placer la quantité de matière au hasard sur un réseau. On fait ensuite diffuser ces particules. Dès que deux particules se touchent, elles s'agrègent pour former un amas. Les amas diffusent d'autant moins vite qu'ils sont gros, et dès que deux amas se rencontrent, ils se collent pour ne former plus qu'un amas. L'algorithme s'arrête lorsque toutes les particules appartiennent au même amas.

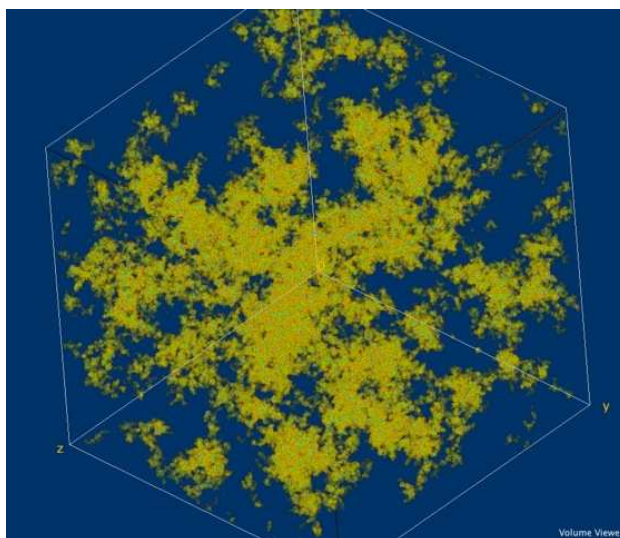


FIGURE 2.1 – Visualisation d'un Aerogel de 99 % de porosité synthétisé par un algorithme DLCA. Il n'y a qu'un amas (les conditions aux limites sont périodiques).

jusque-là l'étaient avec des disques d'aérogels découpés dans des barreaux cylindriques. Or, la découpe dégrade les surfaces et les fait diffuser fortement la lumière, perturbant alors les mesures optiques sur lesquelles repose en grande partie cette étude. Pour s'affranchir de l'opération de découpe, les aérogels ont été synthétisés dans des moules aux dimensions de la cellule expérimentale du cryostat. Le moule est constitué d'une bague en verre placée entre deux plaques de Téflon polies, qui sont en contact avec les faces du cylindre, ce qui assure un bon état de surface. La matière est introduite dans ces moules par un trou effectué dans la bague en verre.

2.2 Cryostat

Une fois synthétisé, l'échantillon est placé dans une cellule expérimentale refroidie dans un cryostat à hélium 4.

2.2.1 Accès optique

Le cryostat que j'ai utilisé durant ma thèse possède des accès optiques permettant de visualiser directement l'échantillon. Claude Gabay avait mesuré durant sa thèse une phase dite *blanche* à la pression de vapeur saturante dans un aérogel. Ces mesures, réalisées avec un pendule oscillant, montraient que la densité de l'échantillon était inférieure à ce qu'elle aurait dû être si il avait

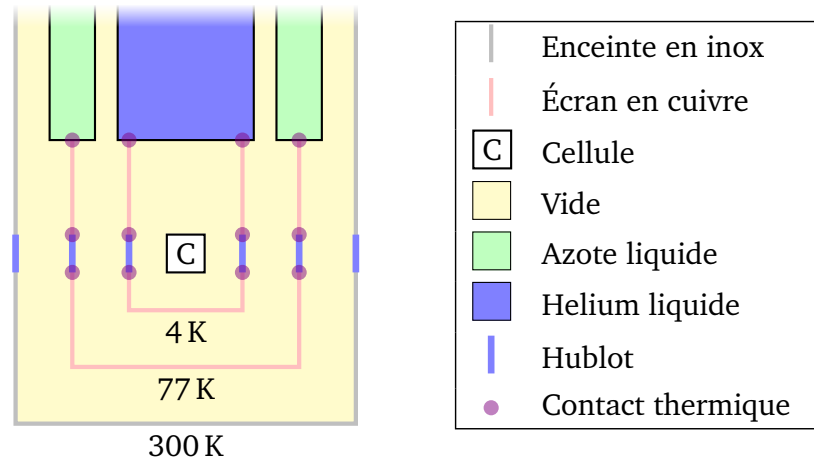


FIGURE 2.2 – Position schématique des écrans thermiques du cryostat optique. Les écrans à 77 K et à 4 K sont en cuivre et en contact thermique avec les fluides cryogéniques. Les hublots des écrans à 77 K et 4 K sont thermalisés aux écrans en cuivre pour évacuer la chaleur absorbée.

été plein de liquide. Le mélange liquide-gaz devait alors diffuser la lumière, d'où le nom de phase blanche, et un accès visuel à l'échantillon devait donc permettre de mettre cette phase en évidence. Ce cryostat optique a alors été réalisé par Thierry Lambert durant sa thèse [6], à partir d'un cryostat initialement construit pour effectuer des mesures de diffusion de neutrons.

Pour pouvoir refroidir un échantillon, il est nécessaire de réduire au maximum tous les apports extérieurs de chaleur. La chaleur se propage par conduction, convection ou rayonnement. La conduction et la convection sont limitées par un vide d'isolement entourant les parties froides du cryostat. Habituellement, le rayonnement est limité par les réservoirs des fluides cryogéniques du cryostat qui jouent le rôle d'écrans thermiques.

Cependant, les réservoirs des cryostats utilisés pour faire des mesures avec des neutrons s'arrêtent au-dessus de la zone d'étude pour éviter que les fluides ne diffusent les neutrons. Les écrans thermiques protégeant la cellule sont alors des pièces conductrices thermalisées à 77 K et à 4 K par conduction au contact avec les réservoirs d'azote et d'hélium (cf. fig. 2.2).

Cette conception avec des écrans métalliques permet d'avoir un accès optique direct sans passer à travers les fluides cryogéniques en ébullition, d'où le choix initial de partir de ce cryostat pour neutrons pour réaliser ce cryostat optique. Des fenêtres sont donc percées dans les écrans, de manière à laisser passer la lumière visible. Cependant, il faut limiter autant que possible le rayonnement thermique à 300 K (infrarouge) susceptible d'être absorbé par l'échantillon et la cellule, et donc de les chauffer. Une étude détaillée a été réa-

lisée sur ce cryostat pour optimiser les filtres optiques servant de hublots des cryostats optiques [48, 7].

La cellule doit assurer une bonne thermalisation de l'échantillon. Elle est donc en cuivre, et ses fenêtres sont en saphir (qui a une conductivité thermique bien supérieure à celle du verre). Nous décrivons au paragraphe suivant le principe et les performances de la régulation de température de la cellule.

2.2.2 Régulation de température

Réaliser une isotherme de condensation, c'est mesurer la quantité de liquide condensé en fonction de la pression. Pour déterminer si une isotherme est raide ou continue, il faut donc mesurer la pression avec la meilleure résolution possible.

La résolution en pression atteinte est dans ce type d'expériences très fortement couplée à la qualité de la régulation en température de la cellule. En effet, supposons que nous mesurons les propriétés *bulk* de la transition liquide-gaz. À la coexistence, si on impose la température, la pression est fixée : c'est la pression de vapeur saturante. Ainsi, une petite variation de température due à une mauvaise régulation provoque une petite variation de pression, que nous mesurerons si notre capteur est suffisamment précis. Entre 4 K et 5 K, la pente de la pression de vapeur saturante en fonction de la température est de l'ordre de 1 bar/K. Pour avoir une résolution de pression de 20 μ bar (c'est ce que nous avons), nous avons donc besoin d'une cellule régulée à 20 μ K pour que la mesure de pression ne soit pas dominée par les fluctuations de température².

Principe

Ce cryostat optique a été optimisé pour avoir une très bonne stabilité thermique entre 1 K et 10 K. Le mode de refroidissement n'est pas le même suivant que l'on souhaite travailler au-dessus ou en dessous de 4.2 K. En dessous, il faut utiliser la boîte à 1 K ; ce mode n'est pas décrit dans cette thèse puisque nous n'avons travaillé qu'au-dessus de 4.2 K.

Au-dessus de 4.2 K, la cellule est refroidie par une circulation d'hélium gazeux. Le gaz est prélevé dans le réservoir d'hélium du cryostat, au-dessus de l'interface liquide-gaz, et injecté dans un capillaire connecté à une pompe qui assure la circulation (fig. 2.3). Le gaz passe d'abord à travers le bain d'hélium liquide situé dans la partie supérieure du cryostat pour se thermaliser à une température proche de 4.2 K. Le capillaire est ensuite enroulé autour d'une masse

2. On peut vérifier expérimentalement que cet argument reste valable sur une isotherme d'adsorption en provoquant une variation de température au cours de l'isotherme et en mesurant la variation en pression associée, qui est du même ordre que sur la courbe de saturation.

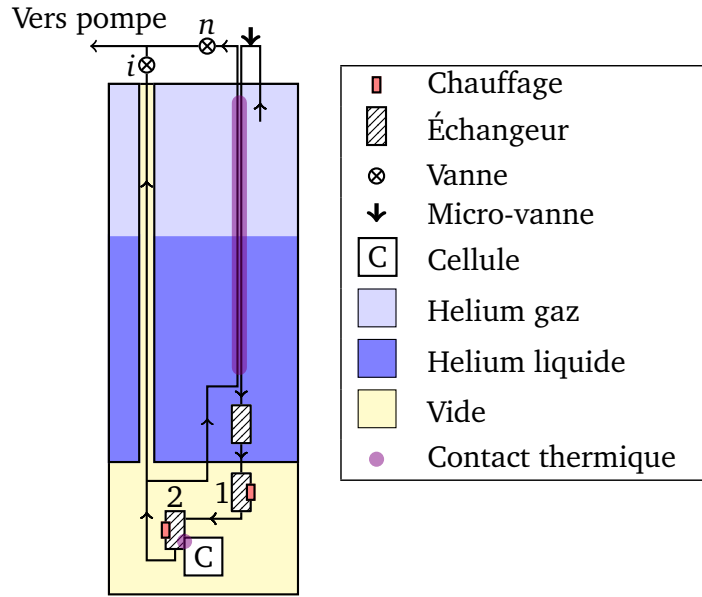


FIGURE 2.3 – Schéma du principe de refroidissement et de régulation en température de la cellule. L'hélium est prélevé dans la vapeur du bain. La cellule est isolée du bain. Les deux échangeurs régulés en température sont notés 1 et 2.

de cuivre suspendue dans le vide munie d'un thermomètre et d'un chauffage (échangeur noté 1 sur la figure 2.3). La régulation thermique de cette masse assure une température en sortie de l'enroulement de $\pm 150 \mu\text{K}$ pic-à-pic. Le deuxième échangeur avec thermomètre et chauffage est quant à lui couplé thermiquement à la cellule (noté 2 sur la figure 2.3).

En début de refroidissement, l'hélium gazeux en sortie de l'échangeur 2 est très chaud, puisqu'il faut absorber toute la chaleur spécifique de la cellule. Il faut donc éviter de le faire remonter dans le bain d'hélium pour limiter la consommation d'hélium liquide du cryostat. On opère donc vanne i (pour *initiale*) ouverte, et vanne n (pour *normale*) fermée. Une fois la cellule thermalisée, on ferme la vanne i et on ouvre la vanne n . L'hélium remonte alors par un capillaire couplé thermiquement au capillaire de descente, ce qui permet de pré-refroidir par contre-courant l'hélium qui descend.

La cellule est découplée du bain d'hélium, et est refroidie principalement par la circulation d'hélium gazeux. L'association de cette technique et d'une électronique adaptée (décrite au paragraphe suivant) permet d'atteindre une stabilité de $\pm 10 \mu\text{K}$ pic-à-pic à 4 K sur deux jours³. Le prix à payer pour une

3. C'est la durée entre deux transferts d'hélium successifs. Au cours d'un transfert, l'état du système est fortement perturbé car l'électronique de mesure n'a pas le temps d'encaisser les conséquences des variations brutales de températures des capillaires traversant le réservoir

telle stabilité de température est le temps que dure la mise à froid à cause du faible couplage entre la cellule et le bain d'hélium (près de 20 heures).

Performances et régulation en température de l'électronique

Les thermomètres utilisés pour la régulation et la mesure de la température de la cellule sont deux résistances de germanium Lake Shore GR-200A-1000 ayant une résistance d'environ $1000\ \Omega$ à 4 K.

La régulation de température est effectuée par deux *Ponts 4 fils*⁴, un pour chacun des échangeurs 1 et 2. En prenant toutes les précautions décrites dans la thèse de Fabien Bonnet [7] (thermalisation des thermomètres et régulation en température de l'électronique de mesure pour limiter sa dérive), on peut atteindre une résolution en température de $\pm 10\ \mu\text{K}$ pic-à-pic (fig. 2.4).

La température de la cellule est mesurée indépendamment de la régulation par un TRMC2⁵. Le TRMC2 est un peu plus bruyant que le *Pont 4 fils*, mais présente l'avantage d'être moins sensible aux variations de température ambiante. Ceci nous permet de mettre en évidence l'influence de température de la salle sur la température de la cellule. La figure 2.5 présente en effet :

- la température de la salle T_{clim} (dans laquelle se trouvent le *Pont 4 fils* et le pré-amplificateur du TRMC2),
- la température de la cellule mesurée par le TRMC2 (en rouge) et le signal d'erreur converti en température de la régulation de température de la cellule effectuée par un *Pont 4 fils* (en vert),
- et la puissance de chauffage sur la cellule

au cours d'une panne de climatisation. Indépendamment des pics sur le signal d'erreur (dus, comme les variations de puissance de chauffage de la cellule W_h , non pas à la coupure de climatisation mais à une succession de condensations et d'évaporations partielles durant cette période), la valeur moyenne de la conversion en température du signal d'erreur reste nulle durant la panne de climatisation : c'est par définition la conséquence de la régulation. Par contre, la température mesurée de manière indépendante par le TRMC2 dérive de $150\ \mu\text{K}$, soit $30\ \mu\text{K}$ par degré Celsius. Cette dérive s'explique par la dérive thermique du *Pont 4 fils*, qu'on peut voir comme une dérive de la résistance de référence par rapport à laquelle est équilibré le pont. Cette observation justifie la nécessité de réguler au degré près la température de la salle dans laquelle se trouve l'électronique de mesure.

d'hélium liquide.

4. Développés par le service électronique du Centre de Recherche sur les Très Basses Températures (CRTBT) et commercialisés sous licence ANVAR par Barras-Provence.

5. Thermomètre Régulateur Multi-Capteur version 2, développé au CRTBT et commercialisé sous licence CNRS-ANVAR par Barras-Provence.

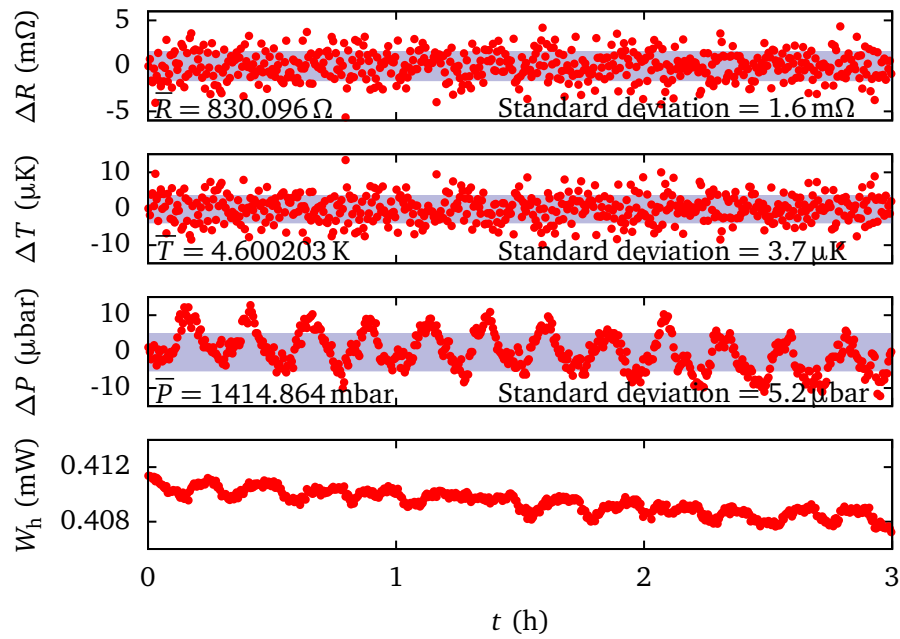


FIGURE 2.4 – Valeur R de la résistance utilisée pour la régulation de la cellule, conversion de R en température T , et pression P par rapport à leurs valeurs moyennes, et puissance de chauffage de la cellule W_h en fonction du temps. Les barres grises désignent les zones à plus ou moins l'écart type. Les oscillations de pression lues au niveau du capteur sont dues à la manière dont nous réglons la température de la salle (mode tout ou rien). Le flux de matière résultant dans la cellule est peut-être responsable des oscillations résiduelles de W_h .

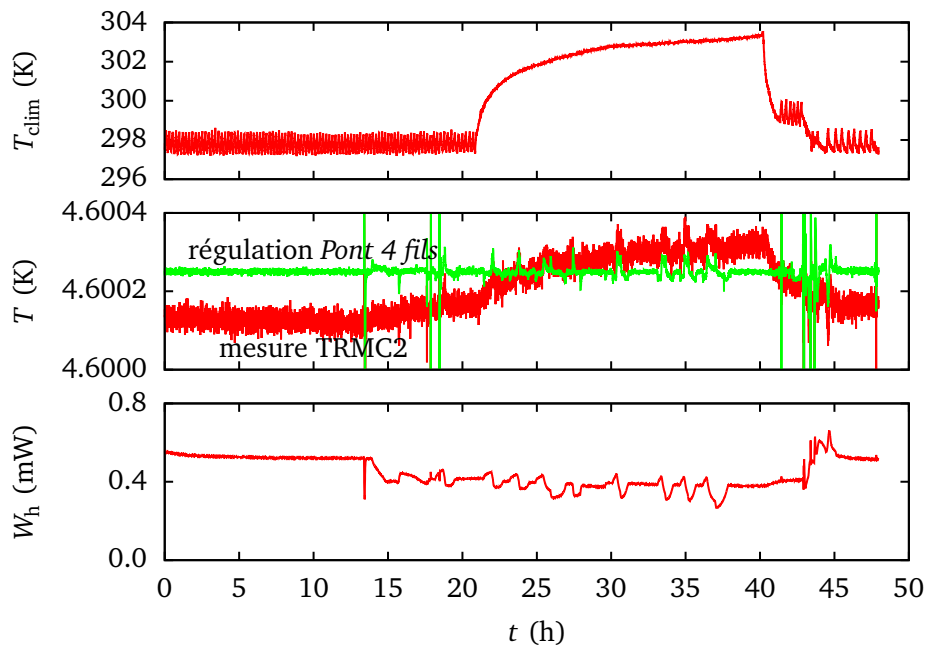


FIGURE 2.5 – *Haut* : température de la salle T_{clim} – *milieu* : signal d’erreur de la régulation en température de la cellule converti en température (vert) et mesure de la température de la cellule par le TRMC2 (rouge) – *bas* : puissance de chauffage imposée sur la cellule par la régulation. Peu après $t = 20$ h, la climatisation s’est arrêtée.

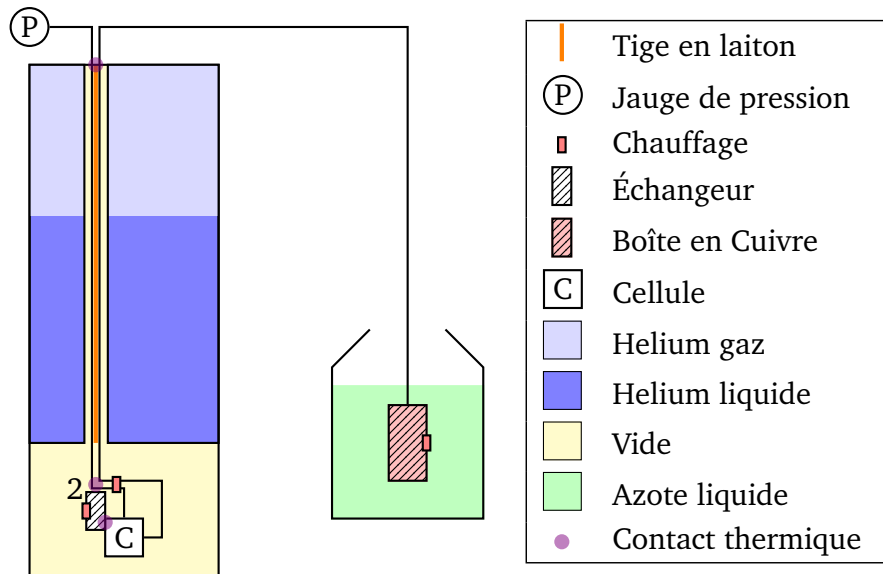


FIGURE 2.6 – Circuit d’hélium expérimental. Les capillaires descendant vers la cellule sont thermalisés par la circulation d’hélium sortant de l’échangeur 2 de la figure 2.3.

2.3 Contrôle de la quantité de matière

La température de la cellule étant fixée, il faut pouvoir contrôler l’apport ou le retrait d’hélium dans la cellule pour effectuer une isotherme. On peut transférer la matière soit par doses et attendre que le système se stabilise, soit continûment. C’est cette dernière méthode qui est choisie ici.

La cellule est reliée par un capillaire à une boîte de volume calibré située à l’extérieur du cryostat, et thermalisée à une température comprise entre 77 K et 200 K (fig. 2.6). On enferme dans le circuit une certaine quantité d’hélium, qui reste fixée au cours d’une expérience. L’hélium se répartit entre les différents volumes du circuit, suivant les températures de ces volumes, et la pression (uniforme aux variations hydrostatiques près).

Une isotherme d’adsorption est donc réalisée en faisant une rampe de température sur la boîte de volume calibré (fig. 2.7). Connaissant la quantité de matière sortant de la boîte, on peut en déduire la quantité de matière entrant dans la cellule.

Cette méthode a pour inconvénient qu’on ne peut pas vider la cellule entièrement. Pour vider complètement la cellule, il faudrait pouvoir faire tendre la pression vers 0, ce qui est impossible avec cette technique. La pression minimale est obtenue quand la température de la boîte vaut $T_{\text{boîte}} = 77 \text{ K}$.

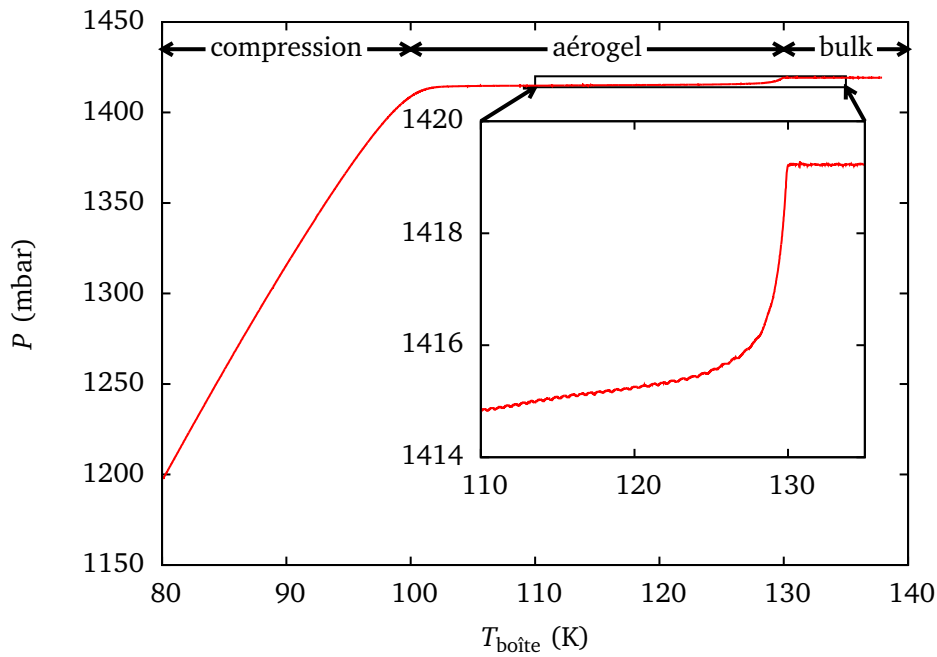


FIGURE 2.7 – Isotherme d’adsorption pour un débit de $0.3 \text{ cm}^3_{\text{TPN}}/\text{min}$ avant calcul de la fraction liquide : pression en fonction de la température $T_{\text{boîte}}$ de la boîte de volume calibré. L’insert détaille la courbe. L’isotherme a été réalisée à 4.60 K. La pression de vapeur saturante à 4.60 K vaut 1419.3 mbar. Les régimes de *compression* du gaz, condensation de liquide dans l’*aérogel* et condensation de liquide *bulk* sont indiqués au-dessus de la courbe (cf. § 2.3.1).

2.3.1 Calcul de la fraction condensée

On trace la pression P dans le circuit d'hélium en fonction de la température de la boîte $T_{\text{boîte}}$ sur la figure 2.7. On remarque trois régimes différents. Pour $T_{\text{boîte}} < 100 \text{ K}$, P est une fonction quasi linéaire de $T_{\text{boîte}}$. La pression atteint ensuite un premier (quasi-)plateau, puis un vrai palier. Ce dernier palier se situe à la pression de vapeur saturante de l'hélium pour la température à laquelle cette isotherme a été réalisée. Il correspond à la condensation de liquide *bulk* dans les volumes morts de la cellule (c'est-à-dire les volumes de la cellule non occupés par l'aérogel). Le quasi-palier précédant le palier *bulk* correspond à la condensation de l'hélium dans l'aérogel. Cette affirmation est confirmée par l'observation optique comme nous le verrons au paragraphe 3.2.2 (p. 52). Enfin, durant la première partie de l'isotherme, la pression évolue : cela correspond à la compression du gaz situé dans la cellule, aérogel compris. L'étude optique mettra en évidence la formation d'un film d'hélium liquide à la surface des brins de silice de l'aérogel durant cette partie de l'isotherme (§ 3.2.3 (p. 54)).

À chaque instant, on mesure les températures de chaque endroit du circuit et la pression (supposée uniforme). Connaissant les différents volumes, on connaît alors la quantité de matière en chaque endroit du circuit. En particulier, on peut donc savoir combien d'hélium sort de la boîte lorsqu'on chauffe celle-ci. La quantité d'hélium dans le circuit est scellée en début d'expérience. La connaissance de la quantité d'hélium dans chaque volume du circuit nous permet de déduire la quantité d'hélium dans l'aérogel, et donc la densité ρ de l'hélium confiné.

Si on suppose que le fluide confiné a à l'état liquide la densité du liquide *bulk* à la température et à la pression régnant dans la cellule, et à l'état gazeux la densité du gaz *bulk* dans les mêmes conditions, on a, en notant Φ la fraction liquide

$$\rho = \Phi \cdot \rho_l(T, P) + (1 - \Phi) \cdot \rho_g(T, P). \quad (2.1)$$

On peut alors résoudre cette équation pour remonter à la fraction liquide *bulk*. En fait, cette équation n'est pas strictement exacte car l'hélium liquide est comprimé par l'interaction de Van der Waals au voisinage immédiat des filaments de silice. Cependant, le long du quasi-plateau de pression, l'hélium condensé est suffisamment loin de ces filaments pour assimiler sa densité à la densité saturée. Si on se réfère à l'état plein, on a alors

$$\Delta\rho = (\Phi - 1) \cdot (\rho_l(T, P) - \rho_g(T, P)), \quad (2.2)$$

ce qui permet de remonter à la fraction liquide Φ dans l'aérogel, à partir de la

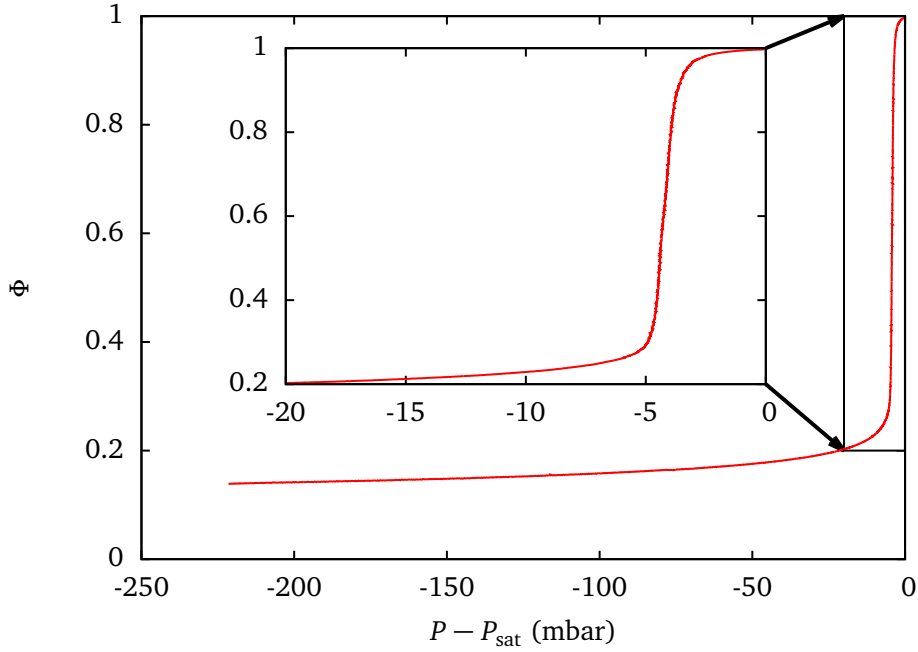


FIGURE 2.8 – Fraction liquide Φ en fonction de $P - P_{\text{sat}}$ pour l'isotherme à $T = 4.60\text{K}$ de la figure 2.7. La pression de vapeur saturante à 4.60K vaut $P_{\text{sat}} = 1419.3\text{mbar}$.

quantité d'hélium injecté entre le point à Φ et l'état plein⁶.

Le traitement des données de la figure 2.7 par la méthode décrite ci-dessus donne les résultats de la figure 2.8.

2.3.2 Améliorations apportées depuis la thèse de Fabien Bonnet

Une bonne résolution des isothermes exige un contrôle fin de la température des capillaires connectant la cellule au circuit d'hélium à température ambiante. En effet, des variations de température, à l'intérieur ou à l'extérieur du cryostat, changent, pour une pression donnée, la quantité d'hélium dans les capillaires, ce qui induit une erreur sur le calcul de la quantité d'hélium dans la cellule, donc sur la fraction condensée. En outre, pour une pression donnée dans la cellule, la pression lue par le capteur à température ambiante est inférieure, à cause du poids de la colonne d'hélium contenue dans le capillaire connectant le capteur de pression à la cellule. Il importe alors d'éviter la

6. Cette méthode est détaillée dans l'annexe A.

présence de liquide dans ce capillaire, donc de contrôler sa température à une valeur supérieure à celle de la cellule.

Les capillaires à l'ambiante sont isolés thermiquement pour filtrer les fluctuations résiduelles de température de la pièce. Les deux capillaires qui relient la cellule au sommet du cryostat sont soudés sur un barreau de laiton situé dans un tube sous vide traversant le bain de liquide. Les extrémités du tube sont ancrées à 300 K et à 10 K (cf. fig. 2.6). Le diamètre du barreau de laiton est choisi assez élevé pour que le flux de chaleur conduit soit très supérieur au flux rayonné vers la paroi froide du tube. Le profil de température est alors approximativement linéaire entre 300 K en haut et 10 K au fond, indépendamment du niveau d'hélium dans le bain. La thermalisation des capillaires s'achève par un passage dans le circuit de retour de la circulation, en aval de l'échangeur de régulation de la cellule. Idéalement, si cet échangeur était parfait, le fluide contenu dans les capillaires serait à la même température que la cellule, donc nécessairement gazeux (on travaille à $P < P_{\text{sat}}$).

Cependant, durant sa thèse, Fabien Bonnet avait constaté de temps en temps des anomalies de la pression mesurée au niveau du capteur. Même si le mécanisme n'était pas complètement compris, il semblait clair que ces événements étaient liés à de la condensation ou de l'évaporation dans les capillaires descendant vers la cellule, modifiant ainsi la chute de pression hydrostatique. Ceci suppose l'existence d'un point plus froid que la cellule à un endroit des capillaires. Les capillaires sont thermalisés par la circulation d'hélium sortant de l'échangeur 2 de la figure 2.6. Si l'échangeur n'est pas parfait, la température de l'hélium de la circulation peut être inférieure à la température de l'échangeur et donc de la cellule. La pression de vapeur saturante pour ce point froid est inférieure à ce qu'elle vaut dans la cellule, ce qui peut donc provoquer la condensation dans le capillaire.

Dans ce travail, nous avons résolu le problème en rajoutant un chauffage sur les capillaires situés entre l'échangeur et la cellule (cf. fig. 2.6). En augmentant la puissance appliquée, on constate que la pression mesurée par le capteur présente dans certains cas une augmentation d'une fraction de mbar pour une puissance de l'ordre de 0.5 mW⁷, que nous associons à l'évaporation du liquide dans les capillaires. En pratique, en travaillant au-delà de cette puissance, nous faisons disparaître les oscillations qui perturbaient les isothermes de Fabien Bonnet.

En parallèle, en optimisant la lecture de la jauge de pression, nous avons gagné un chiffre significatif sur la pression par rapport à la thèse de Fabien Bonnet.

Grâce à ces deux modifications, nous avons notablement amélioré la qualité

7. 1.2 mA dans les 330 Ω du chauffage.

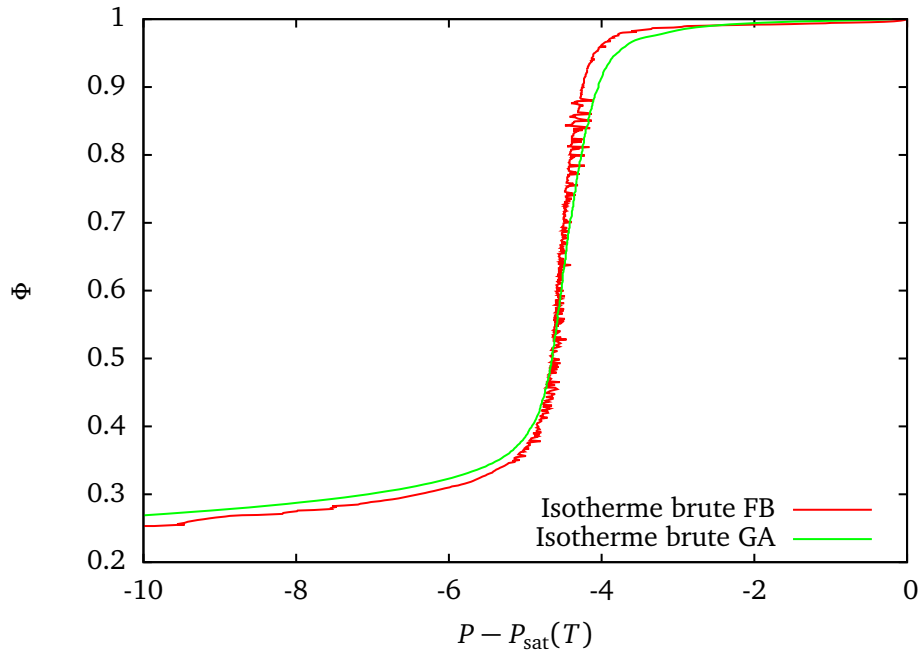


FIGURE 2.9 – Comparaison d’isothermes d’adsorption de la thèse de Fabien Bonnet (en rouge) et aujourd’hui (en vert). Les deux isothermes ont été réalisées autour 4.8 K.

des isothermes, comme on peut le constater sur la figure 2.9. Ce progrès a été indispensable pour démontrer le caractère abrupt des isothermes à basse température.

2.4 Mesures optiques

Les résultats de cette étude reposent en grande partie sur des mesures de diffusion élastique de lumière par les échantillons en cours de remplissage. Ces mesures nous permettent d’avoir accès à certaines informations de corrélation de matière, inaccessibles aux mesures thermodynamiques jusque-là évoquées.

Lorsqu’une molécule est placée dans une onde électromagnétique, les électrons de la molécule sont soumis au champ électrique oscillant de l’onde, oscillent à leur tour et deviennent sources secondaires de lumière. C’est ce phénomène qu’on appelle diffusion de la lumière⁸. Tous ces champs rayonnés interfèrent en tout point donné de l’espace : c’est le signal qu’on enregistre.

8. Si les fréquences de l’onde incidente et des ondes diffusées sont identiques, la diffusion est dite élastique. C’est le cas dans les expériences présentées ici.

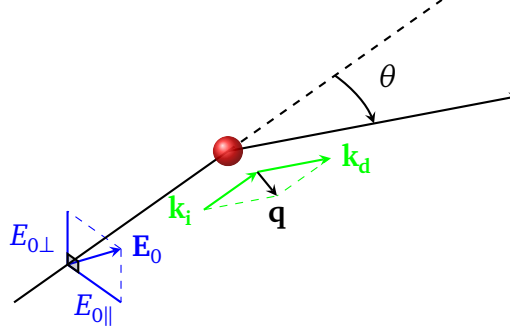


FIGURE 2.10 – Décomposition du champ incident par rapport au plan de diffusion.

L'expression exacte de la lumière diffusée par des diffuseurs arbitraires est une entreprise ardue. Par contre, sous certaines hypothèses, les calculs peuvent être conduits. L'analyse du signal optique permet alors de remonter aux propriétés de la matière diffusante⁹.

2.4.1 Régime de Rayleigh

Le cas le plus simple à dériver est celui de particules petites devant la longueur d'onde incidente $\lambda = 2\pi/k$. Dans ce cas, on peut écrire le champ diffusé par une particule $\mathbf{E}(\theta)$ dans une direction faisant un angle θ avec la direction incidente en fonction du champ incident décomposé suivant la composante parallèle $E_{0\parallel}$ et perpendiculaire $E_{0\perp}$ au plan de diffusion (cf. fig. 2.10) et de la polarisabilité α des particules

$$\mathbf{E}(\theta) \propto k^2 \alpha \begin{pmatrix} \cos\theta E_{0\parallel} \\ E_{0\perp} \end{pmatrix}. \quad (2.3)$$

Isotropie

Comme nous orientons la polarisation du laser perpendiculairement au plan de diffusion, l'intensité diffusée par N particules indépendantes s'écrit donc comme la somme des intensités diffusées par chaque particule,

$$I(\theta) \propto N k^4 |\alpha|^2 I_0, \quad (2.4)$$

avec I_0 l'intensité de l'onde incidente. L'intensité est alors indépendante de θ dans le régime de Rayleigh dans cette configuration.

9. Cette discussion est largement inspirée de la référence [49].

Cas de sphères

Dans le cas de sphères d'indice n placées dans le vide, la polarisabilité s'écrit

$$\alpha = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} a^3. \quad (2.5)$$

L'intensité I diffusée par N sphères indépendantes de rayon a s'écrit alors

$$I \propto N k^4 \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right)^2 a^6 I_0. \quad (2.6)$$

On remarque que l'intensité dépend à la fois de la taille a des particules et de leur nombre N .

Nous verrons que ce cas bien connu de la diffusion de la lumière par des particules de taille a petites devant la longueur d'onde λ ne peut s'appliquer à nos expériences, car la diffusion dans le plan perpendiculaire à la polarisation du laser est anisotrope. Nous avons cependant évoqué ce régime car il nous sert pour dériver son extension pour des particules plus grandes, le régime de Rayleigh-Gans.

2.4.2 Régime de Rayleigh-Gans

Dans le cas qui nous intéresse, nous souhaitons mesurer comment l'hélium liquide d'indice optique n_l remplace l'hélium gazeux d'indice n_g à l'intérieur de l'aérogel. La différence d'indice optique entre le liquide et le gaz est petite ($n_l = 1.0243$ et $n_g = 1.0032$ à 4.2 K [32]),

$$\left| \frac{n_l}{n_g} - 1 \right| \ll 1. \quad (2.7)$$

Le régime de Rayleigh-Gans s'applique aux particules d'extension spatiale a , si en plus de la relation (2.7), on a également

$$ka \left| \frac{n_l}{n_g} - 1 \right| \ll 1, \quad (2.8)$$

où $k = 2\pi/\lambda$ est le vecteur d'onde de l'onde incidente. Cette condition s'interprète comme le fait que l'onde après avoir traversé l'objet diffusant, n'est pas si différente de ce qu'elle aurait été si la particule n'avait pas été là. On peut montrer que la relation (2.8) implique que l'onde incidente et l'onde diffusée sont peu perturbées par la présence des particules. Cela correspond à l'approximation de Born où on considère que le champ incident en un point

du milieu diffusant est indépendant de la présence du milieu diffusant. Si la condition (2.8) n'est pas réalisée, la diffusion multiple à l'intérieur d'un diffuseur n'est plus négligeable.

Dans ces conditions, on peut écrire à partir des équations de Maxwell que le champ diffusé en une direction de l'espace par un milieu matériel quelconque est la somme cohérente des champs diffusés par chaque volume élémentaire du milieu diffusant, en prenant partout comme champ excitateur le champ incident. Pour un vecteur de transfert \mathbf{q} perpendiculaire à la polarisation du champ incident (selon \mathbf{u}_z), on a

$$\mathbf{E}(\mathbf{q}) \propto \int d^3\mathbf{r}' e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}'} (\epsilon_r(\mathbf{r}') - 1) \mathbf{u}_z. \quad (2.9)$$

Cela revient à calculer la diffusion de la lumière par les volumes élémentaires qui sont alors dans le régime de Rayleigh, puis à les sommer de manière cohérente. La diffusion de la lumière permet donc de remonter au facteur de structure puisque $\epsilon_r(\mathbf{r}') - 1$ est proportionnel à $\rho(\mathbf{r})$ la densité locale de matière. Le champ diffusé est alors proportionnel à la transformée de Fourier de la densité

$$E(\mathbf{q}) \propto \int d^3\mathbf{r}' e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}'} \rho(\mathbf{r}'). \quad (2.10)$$

Si on divise en petits volumes élémentaires une particule ne satisfaisant pas aux hypothèses du régime de Rayleigh mais satisfaisant aux hypothèses du régime de Rayleigh-Gans, on peut montrer que l'intensité diffusée par cette particule s'écrit alors

$$I_{\text{Rayleigh-Gans}} = I_{\text{Rayleigh}} \cdot |R|^2, \quad (2.11)$$

où R est le facteur de forme de la particule diffusante

$$R(\mathbf{q}) = \frac{1}{V} \int d^3\mathbf{r}' e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}'}, \quad (2.12)$$

et I_{Rayleigh} est l'intensité diffusée par une particule petite devant la longueur d'onde.

Cas de sphères

R peut se calculer pour les géométries simples. Pour une sphère de rayon a , on montre que

$$R(\mathbf{q}) = G(a \cdot |\mathbf{q}|), \quad (2.13)$$

où

$$G(x) = \frac{3}{x^3}(\sin x - x \cos x). \quad (2.14)$$

Ainsi, pour N sphères indépendantes de rayon a , l'intensité diffusée dans le plan perpendiculaire à la direction de polarisation incidente s'écrit

$$I(\theta) \propto Nk^4 \left(\frac{n_l}{n_g} - 1 \right)^2 a^6 I_0 \cdot G^2(2ka \sin(\theta/2)). \quad (2.15)$$

On remarque en particulier que pour des petites sphères ($ka \rightarrow 0$), l'expression (2.15) est équivalente à l'expression (2.6) : on retrouve le régime de Rayleigh.

Nos mesures optiques nous donnent accès au rapport $I(45^\circ)/I(135^\circ)$ qui s'écrit dans le régime de Rayleigh-Gans pour des sphères

$$\frac{I(45^\circ)}{I(135^\circ)} \propto \frac{G^2(2ka \sin(22.5^\circ))}{G^2(2ka \sin(67.5^\circ))}. \quad (2.16)$$

On trace sur la figure 2.11 les signaux optiques attendus à 45° et à 135° pour des billes d'hélium liquide dans du gaz (à 4.2 K) avec un laser HeNe à $\lambda = 633$ nm en fonction du rayon des billes a . Pour des particules de rayon suffisamment faible (< 250 nm), le rapport d'anisotropie est monovalué de la taille des diffuseurs. On s'attend par exemple à une anisotropie de 2 pour des billes indépendantes de 100 nm de rayon, ou de 5 pour des billes de 150 nm de rayon.

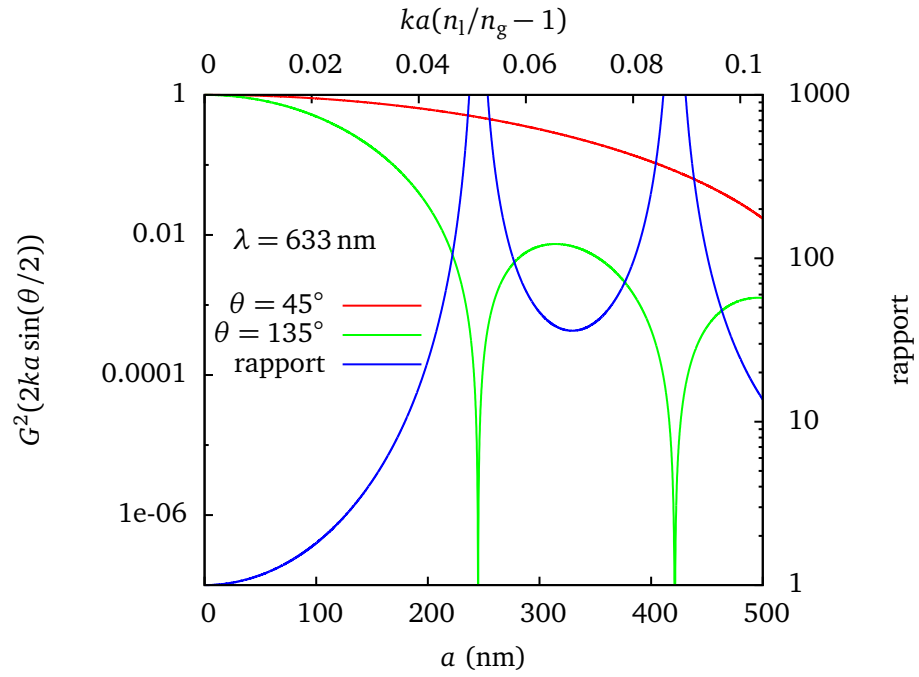


FIGURE 2.11 – Signaux proportionnels à l'intensité diffusée à 45° (rouge) et à 135° (vert) par une assemblée de sphères, et rapport d'anisotropie $I_{45^\circ}/I_{135^\circ}$ (bleu) en fonction du rayon a des sphères pour une longueur d'onde de 633 nm dans l'approximation de Rayleigh-Gans. L'échelle du haut permet de vérifier la validité (2.8) de l'approximation de Rayleigh-Gans.

Chapitre 3

Point critique contrôlé par le désordre

Comme nous l'avons exposé au paragraphe 1.1.2 (p. 7), Sethna et coll. [10] ont montré que les courbes d'aimantation du RFIM à température nulle passaient d'abruptes à molles pour un désordre critique R^* . Dans ce chapitre, nous montrons que ce comportement s'observe dans le cas de la condensation de l'hélium dans les aérogels de silice, en accord avec les prédictions de la modélisation en champ moyen local de François Detcheverry.

Le caractère *hors-équilibre* de la condensation de l'hélium dans les aérogels de silice est maintenant reconnu [5, 37, 38, 8] et a été évoqué au paragraphe 1.4 (p. 23) avec l'observation de l'hystérésis des isothermes. Dans cette partie, nous montrons que nous pouvons observer la transition entre les deux régimes de condensation (continu et discontinu) en fonction de la porosité de l'aérogel (§ 3.1, 3.2, 3.3 et 3.6). Nous évoquons pourquoi nous n'arrivons pas à faire de *scaling* sur la forme des isothermes (§ 3.4), mais que le phénomène observé est bien clairement hors-équilibre et décrit par le modèle en champ moyen local (§ 3.5). Enfin, nous cherchons à donner une explication physique de la macroavalanche (§ 3.7). Les résultats de ce chapitre font l'objet d'une publication [50].

Sommaire

3.1 Isothermes globales	48
3.2 Mesures optiques locales de la condensation dans B102 .	50
3.2.1 Montage optique	50
3.2.2 Non-uniformité de l'échantillon	52
3.2.3 Mise en évidence du régime de film	54
3.2.4 Mise en évidence de deux régimes de condensation .	57

3.2.5	Justification de la zone observée et résolution de la mesure	61
3.3	Transition dans B35	65
3.4	Loi d'échelle	67
3.5	Distribution des états métastables	67
3.6	Diagramme de phase	70
3.7	Origine physique de la macroavalanche	71
3.7.1	Étude optique	72
3.7.2	Simulations numériques	74
3.8	Conclusions	76

3.1 Isothermes globales

Grâce à des améliorations expérimentales apportées sur le dispositif depuis la thèse de Fabien Bonnet (cf. § 2.3.2 (p. 39)), nous avons mesuré les isothermes d'adsorption de B102 avec une meilleure stabilité et une meilleure résolution en pression entre 4.40 K et 5.06 K. On note Φ la fraction liquide globale calculée suivant la méthode décrite au paragraphe 2.3.1 (p. 38). Les résultats sont présentés à la figure 3.1, et sont comparés avec ceux obtenus par Fabien Bonnet. Les courbes sont toutes décalées horizontalement de $\tilde{P}(T)$ qui est la pression à laquelle la pente de l'isotherme est maximale. Ces courbes confirment bien la tendance observée par Fabien Bonnet que la pente des isothermes augmente lorsque la température diminue. La meilleure résolution en pression et le plus grand nombre de températures étudiées montrent cependant qu'il n'est pas clair que la pente des isothermes sature en dessous de 4.8 K, contrairement à ce qui avait été conclu dans la thèse de Fabien Bonnet.

Ces résultats vont dans le sens des résultats numériques de François Detcheverry [29] qui prédit que les isothermes deviennent raides à basse température. Cependant, il prédit que la condensation doit se faire par avalanches, et que la taille de celles-ci doit diverger en dessous d'une certaine température. Pourtant, même à la plus basse température étudiée (4.40 K), les isothermes ne sont pas verticales. Nous montrons à présent que cette pente finie à basse température résulte de l'hétérogénéité de l'échantillon.

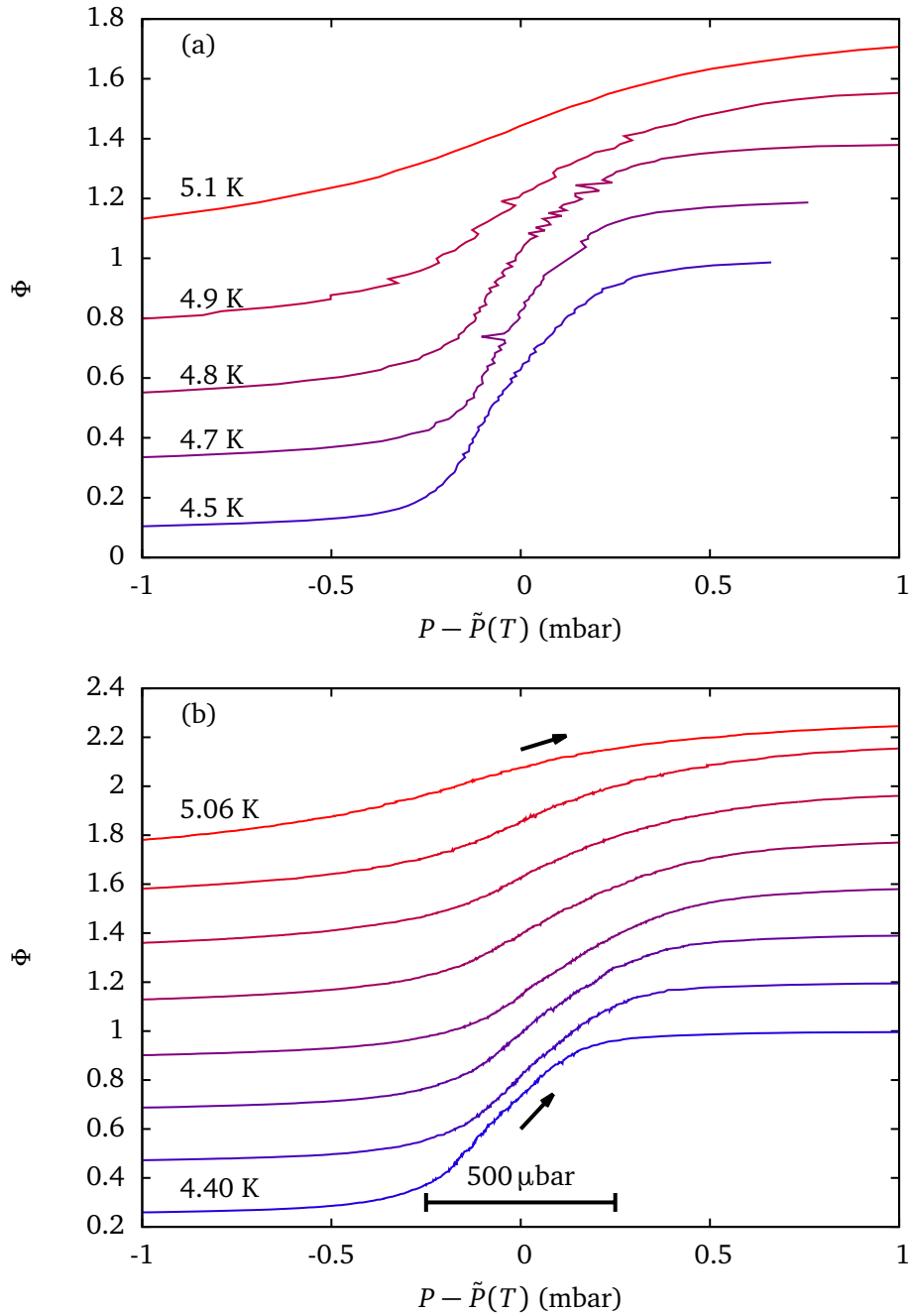


FIGURE 3.1 – (a) Isothermes d’adsorption de B102 réalisées durant la thèse de Fabien Bonnet – (b) Isothermes d’adsorption de B102 pour $T = 4.40\text{ K}$, 4.50 K , 4.60 K , 4.70 K , 4.80 K , 4.90 K , 4.95 K et 5.06 K . $\tilde{P}(T)$ est la pression à laquelle l’isotherme est la plus raide. Les flèches rappellent le sens dans lequel les données ont été enregistrées puisque le phénomène est hystérétique. L’échelle verticale est valable pour la courbe la plus basse, les autres sont décalées de 0.2 par souci de clarté de la figure.

3.2 Mesures optiques locales de la condensation dans B102

De manière générale, les mesures thermodynamiques globales ne donnent accès qu'à des grandeurs moyennes, et ne permettent pas de pouvoir avoir accès aux propriétés de corrélation à l'échelle mésoscopique, ou d'hétérogénéité de l'échantillon à l'échelle macroscopique. Par contre, le fait de pouvoir imager l'échantillon, et en particulier de résoudre le signal optique diffusé par les différentes régions de l'échantillon permet d'obtenir des informations locales sur la répartition de matière.

Grâce à des expériences de diffusion élastique de la lumière, nous montrons, après avoir présenté le montage optique, que nos échantillons ne sont pas homogènes en densité (§ 3.2.2). Cette hétérogénéité des échantillons élargit les isothermes comme celles de la figure 3.1 et nous impose alors d'étudier la condensation localement. Nous trouvons que la condensation est localement abrupte en dessous de 4.7 K.

3.2.1 Montage optique

Le cryostat possède 8 hublots transparents dans le domaine visible, ce qui nous permet d'éclairer l'échantillon et de mesurer la lumière diffusée à différents angles. Le montage optique est schématisé sur la figure 3.2. Par convention, nous nommons chaque hublot par un point de la rose des vents.

Deux trajets optiques (1 ou 2) sont possibles : on bloque systématiquement une des deux sorties du cube séparateur. Dans les deux cas, la lumière traverse le cryostat dans un sens ou dans l'autre entre les hublots SO et NE, et selon le cas, les caméras « Vercors » ou « Chartreuse » mesurent la lumière diffusée à 45° ou à 135° par rapport à la direction incidente du faisceau. Si la lumière passe par le trajet 2, la caméra « Vercors » mesure l'intensité diffusée à 45°, et la caméra « Chartreuse » à 135°. C'est la configuration utilisée dans la thèse de Fabien Bonnet. Dans ce travail, nous avons utilisé le trajet 1 (nous verrons pourquoi) et la caméra « Vercors » mesure alors la diffusion à 135°.

La lumière étant principalement en régime de diffusion simple, ce montage permet de « voir » n'importe où à l'intérieur de l'échantillon en le balayant avec le faisceau. En particulier, on peut placer une lentille cylindrique entre la lentille située à l'entrée du cryostat et le cryostat pour étaler le faisceau perpendiculairement au plan de la figure 3.2. Cela permet d'observer des coupes à 45° par rapport aux faces O ou E de l'aérogel, qui peuvent être ensuite imagées à 45° et à 135° par rapport à la direction incidente comme le montre l'image de la figure 3.3 (a).

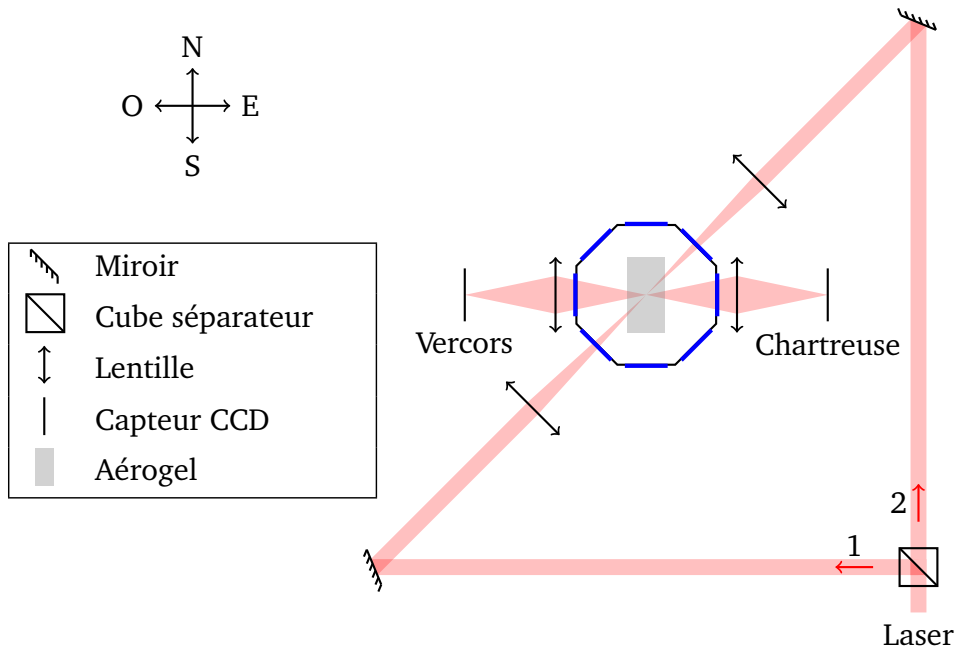


FIGURE 3.2 – Montage optique d'imagerie directe de l'échantillon

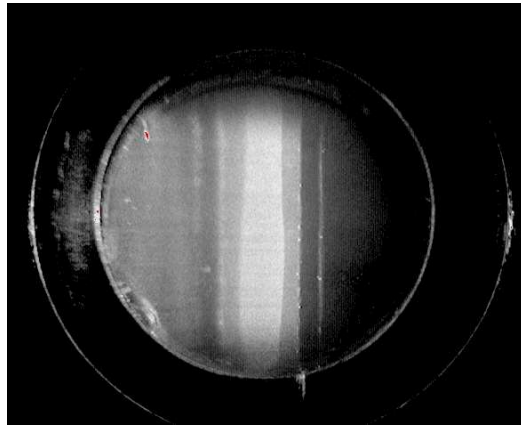


FIGURE 3.3 – Image de l'aérogel en train de se remplir à 4.4 K. La lumière passe par le chemin 1, et les images sont prises à 135° par la caméra « Vercors ». La nappe est créée par une lentille cylindrique.

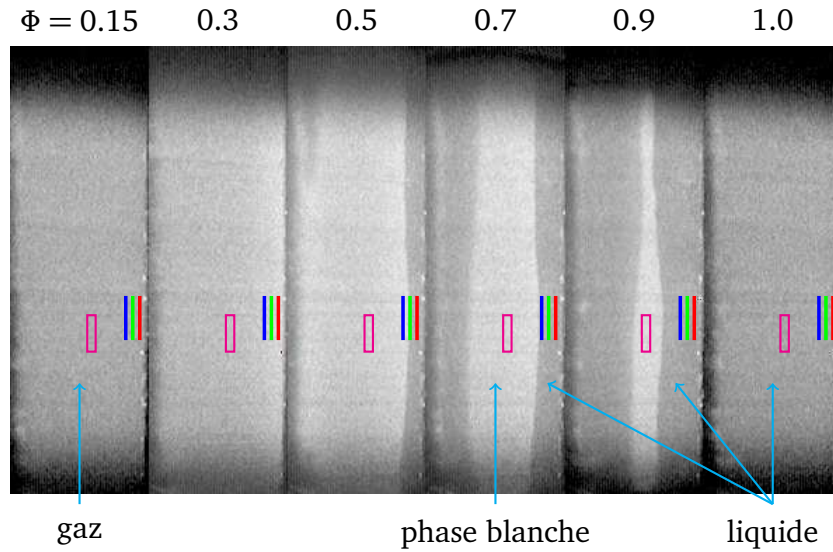


FIGURE 3.4 – Observation à 135° de la diffusion de la lumière au cours d’une isotherme d’adsorption à 4.4 K. Le remplissage se fait de gauche à droite. La lumière passe par le chemin 1 du schéma 3.2, les images ont été prises avec la caméra « Vercors » et on a utilisé une lentille cylindrique pour faire la nappe laser. Les valeurs de la fraction liquide globale Φ sont indiquées au-dessus de chaque image.

Historiquement, un grand nombre d’expériences de la thèse de Fabien Bonnet ont été réalisées par le trajet 2. Les deux trajets optiques sont identiques si l’aérogel est uniforme ou tout au moins symétrique par rapport à son centre. Au paragraphe suivant, nous montrons que l’échantillon est hétérogène en densité, et en particulier que les deux faces O et E de l’aérogel ont des propriétés différentes.

3.2.2 Non-uniformité de l’échantillon

Mise en évidence

Les mesures réalisées avec ce montage optique permettent de mettre en évidence que la densité de l’aérogel n’est pas uniforme sur son volume.

Au cours d’un remplissage, on prend régulièrement des images comme celles de la figure 3.3 afin de réaliser une frise comme celle présentée à la figure 3.4. On observe que le signal optique est uniforme et a la même valeur lorsque l’aérogel est plein de gaz ($\Phi \rightarrow 0$) ou plein de liquide ($\Phi \rightarrow 1$). Comparé à l’indice optique de la silice, les indices du gaz ou du liquide sont quasiment identiques. C’est pourquoi au premier ordre les images sont aussi brillantes en début qu’en fin de condensation : c’est le signal optique de diffusion par l’aéro-

gel ¹. La condensation d'hélium dans l'échantillon provoque une augmentation du signal optique (entre $\Phi = 0.15$ et 0.3). Les images deviennent ensuite clairement non uniformes à partir de $\Phi = 0.5$. On voit apparaître une zone brillante entourée d'une zone sombre. Nous appellerons cette zone brillante la *phase blanche*. Autour de cette phase blanche, la zone sombre est le lieu rempli de liquide, par continuité avec les images suivantes (dont la dernière qui est prise lorsque l'aérogel est plein de liquide). Notons que la forme de la phase blanche est reproductible. Par ailleurs, lorsqu'on fait une pause dans la condensation, la phase blanche cesse d'évoluer.

Origine de l'hétérogénéité de la diffusion

Comment expliquer la disparition progressive de la phase blanche, c'est-à-dire le remplissage non-uniforme de l'échantillon ? On peut invoquer soit un gradient thermique, soit un problème de transport, soit une hétérogénéité des propriétés de l'échantillon.

Gradient thermique Un gradient de température pourrait provenir soit de la chaleur libérée au cours de la condensation, soit de l'absorption du rayonnement thermique qui n'a pas été filtré par les fenêtres. La première hypothèse a été écartée durant la thèse de Fabien Bonnet, car les isothermes se décalent en bloc lorsque le débit est modifié. La pente de l'isotherme, ainsi que la morphologie de la phase blanche est donc indépendante du débit, donc de la quantité de chaleur produite au sein de l'aérogel. L'hypothèse de l'absorption du rayonnement thermique à 300 K non filtré par les fenêtres a été étudiée en installant des volets amovibles en cuivre thermalisés à 4 K devant les fenêtres en saphir de la cellule [48]. Lorsque les volets sont fermés, le rayonnement thermique est donc complètement filtré. De temps à autre, les volets sont ouverts, et on remarque que la morphologie de la phase blanche est identique à la situation où les volets sont ouverts durant toute l'isotherme. Le rayonnement thermique à 300 K résiduel n'est donc pas responsable de l'hétérogénéité de la diffusion.

Transport de matière On peut aussi invoquer un problème de transport de matière pour expliquer la non-uniformité. En effet, on voit sur la figure 3.4 que le centre de l'échantillon se remplit après les bords, comme si la matière avait du mal à pénétrer à l'intérieur de la matrice poreuse. Cependant, on peut

1. Le signal est un peu plus élevé quand l'aérogel est rempli de gaz que lorsqu'il est rempli de liquide. En effet, quand l'aérogel est rempli de gaz, il existe quelques couches liquides adsorbées à la surface de la silice. Ces couches augmentent alors le signal de la silice. Ce point est détaillé au paragraphe 3.2.3.

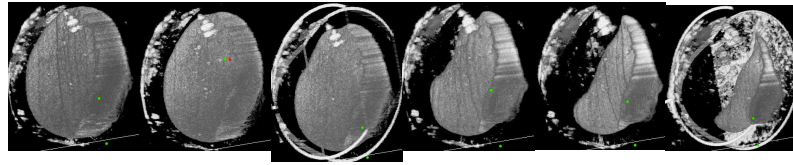


FIGURE 3.5 – Reconstruction tomographique de la phase blanche au cours d’une isotherme d’adsorption à 4.5 K.

mesurer le lieu tridimensionnel de la phase blanche pour différents remplissages (fig. 3.5). Ces images ont été reconstruites à partir d’images réalisées en translatant la nappe laser dans la direction N–S (cf. fig. 3.2). On remarque que la phase blanche disparaît en fait au bord de l’échantillon, et non au centre. Cela prouve que ce phénomène n’est pas une conséquence d’un problème de transport de fluide de la surface vers le centre de l’échantillon.

Hétérogénéité de la densité On peut réaliser ces tomographies à différentes températures, et on remarque que la phase blanche disparaît toujours au même endroit. Cela prouve que cette région se remplit toujours après les autres, donc que l’échantillon n’a pas les mêmes propriétés sur tout son volume. Il se trouve que cet endroit est justement la zone où la matière est injectée lors de la synthèse des échantillons (cf. § 2.1 (p. 28)).

On remarque sur la figure 3.4 que la densité de l’aérogel n’est pas symétrique par rapport au centre de l’aérogel, puisque la phase blanche se décolle d’abord du côté droit (Ouest) puis gauche (Est) (cf. fig. 3.4).

L’hétérogénéité de l’échantillon semble donc responsable de celle de la phase blanche. Cette hétérogénéité élargit les isothermes globales. En effet, le modèle théorique prévoit que la densité a une influence sur la pression à laquelle l’aérogel se remplit (cf. fig. 1.9). C’est pourquoi Les isothermes globales, qui moyennent sur tout l’échantillon, ne sont pas discontinues même à basse température.

Dans la suite, nous montrons comment l’analyse quantitative du signal optique diffusé localement permet de tirer des informations sur la distribution de matière au cours du remplissage, et, en particulier, de mettre en évidence la transition entre les deux régimes de condensation.

3.2.3 Mise en évidence du régime de film

Jusqu’à présent, les informations tirées des mesures optiques ne sont que qualitatives. Cependant, l’intensité diffusée dans une direction est, dans un régime de diffusion simple, une mesure du facteur de structure local pour un

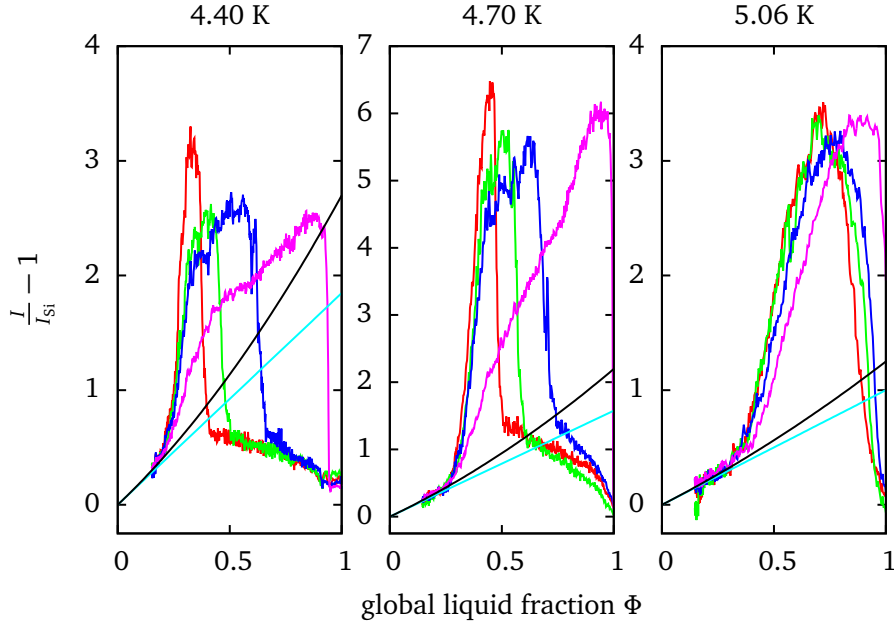


FIGURE 3.6 – Intensité diffusée par les rectangles dessinés sur la figure 3.4 en fonction de la fraction liquide globale Φ . L'intensité prédite pour le régime de film est dessinée en noir, l'approximation linéaire en cyan.

certain vecteur de transfert (cf. § 2.4.2 (p. 43)). Celui-ci est défini par la direction de diffusion et la longueur d'onde de la source lumineuse. L'analyse de ce facteur de structure permet alors de remonter à des informations sur la répartition locale de matière au sein de l'échantillon.

La figure 3.6 montre l'intensité diffusée à 135° par quatre régions différentes de l'échantillon. Ces régions sont marquées d'un rectangle de la couleur correspondante sur la figure 3.4. La figure quantifie la conclusion du paragraphe précédent, en montrant que les différentes régions observées ne se remplissent pas pour la même fraction liquide globale. Ainsi, la courbe rouge à 4.40 K nous montre que la région imagée est pleine de liquide lorsque la fraction liquide globale est un peu inférieure à 0.5. La lente décroissance observée ensuite est un effet de diffusion multiple dû à la progression de la phase blanche qui s'éloigne peu à peu de la zone observée comme l'explique le schéma de la figure 3.7.

L'augmentation presque linéaire du signal optique en début de remplissage nous permet de mettre en évidence que les premiers atomes d'hélium se déposent sous forme de film à la surface des brins de silice de l'aérogel, avant qu'apparaissent des domaines liquides corrélés sur des plus grandes distances

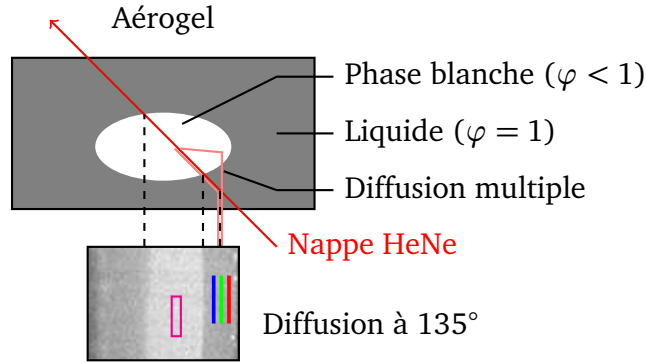


FIGURE 3.7 – Schéma de la diffusion multiple responsable de la lente décroissance du signal optique une fois la phase blanche passée.

responsables du pic de signal optique. En effet, la présence d'un film d'hélium liquide à la surface de la matrice solide renforce le champ diffusé par l'échantillon. On montre en annexe B que si la totalité de l'hélium liquide est répartie sous forme de film à la surface de l'aérogel, le signal optique s'écrit

$$\begin{aligned} \frac{I}{I_{\text{Si}}} - 1 &= \left(1 + \frac{K_L - K_G}{K_{\text{Si}} - K_G} \frac{\Phi}{x_{\text{Si}}} \right)^2 - 1 \\ &\sim 2 \cdot \frac{K_L - K_G}{K_{\text{Si}} - K_G} \frac{\Phi}{x_{\text{Si}}} \text{ si } \Phi \rightarrow 0, \end{aligned} \quad (3.1)$$

avec $K \equiv \frac{\epsilon-1}{\epsilon+2}$ la polarisabilité liée à ϵ la constante diélectrique du milieu, les indices L, G et Si désignant respectivement le liquide, le gaz et la silice. x_{Si} désigne la fraction volumique de silice, et vaut 0.05 dans le cas présent.

On a tracé sur la figure 3.6 la parabole de l'équation (3.1) ainsi que la droite équivalente pour les petits Φ en utilisant les valeurs de K_L , K_G et K_{Si} calculées à partir de l'indice optique des trois constituants, dépendant de la température pour le liquide et le gaz.

Il faut noter que la prédiction de l'équation (3.1) ne dépend pas de la structure de l'aérogel² (rayon des brins de silice, distance entre nœuds ou surface de silice par unité de volume par exemple).

L'accord est très bon pour les petites fractions liquides ($\Phi < 0.2$ à 0.4 suivant la température), confirmant ainsi que le liquide commence d'abord à se placer

2. La valeur de I_{Si} doit être mesurée lorsque l'aérogel est vide. Le dispositif expérimental ne nous permet pas de vider complètement l'aérogel, nous mesurons donc I_{Si} avec le moins d'hélium possible dans la cellule. Les valeurs de I_{Si} utilisées pour tracer la figure 3.6 ont ensuite été réduites un peu (de 20 % à 4.4 K et de 10 % à 4.7 K). Ce changement a pour effet de laisser la pente environ constante, mais de changer l'ordonnée à l'origine, de manière à ce que les mesures de $\frac{I}{I_{\text{Si}}} - 1$ s'extrapolent bien à 0 pour des fractions liquides nulles.

en couche autour des filaments de silice. Lorsque le remplissage se poursuit, le signal optique excède la valeur prédite par l'équation (3.1) : les structures diffusantes de l'hélium liquide ne peuvent plus être expliquées par ce modèle.

La modélisation du régime de film permet en outre d'expliquer la petite différence de signal optique diffusé entre l'aérogel presque vide et l'aérogel plein de liquide. La manière dont nous contrôlons la quantité de matière à l'intérieur de la cellule ne nous permet pas de vider entièrement l'hélium (cf. 2.3 (p. 36)). Il y a donc forcément un petit film liquide autour des brins de silice pour les plus faibles fractions liquides atteintes au cours de l'isotherme. C'est ce qui explique que le signal optique soit plus élevé pour les faibles fractions liquides que lorsque l'aérogel est plein de liquide³.

L'amplitude de l'augmentation observée une fois sorti du domaine de validité du régime de film ne peut pas être expliquée par une assemblée indépendante de diffuseurs de petite taille : l'hélium est donc forcément corrélé sur des distances plus importantes. En effet, le signal optique est plusieurs fois plus grand que celui de la silice seule, dont les échelles de tailles sont de l'ordre de 20 nm [42]. Si on suppose que tout l'hélium liquide se répartit sous forme de gouttes liquides de cette taille, on ne peut pas trouver le bon ordre de grandeur du signal diffusé car la section efficace de l'hélium liquide est bien inférieure à la section efficace de la silice. L'augmentation du signal optique correspond donc à une augmentation de la longueur de corrélation des domaines liquides, qui devient supérieure aux échelles de tailles de l'aérogel. C'est cette partie du remplissage que nous décrivons au paragraphe suivant.

3.2.4 Mise en évidence de deux régimes de condensation

On remonte sur la figure 3.8 la frise des images de signal optique diffusé à 135° à $T = 4.40$ K, et on la compare avec la frise correspondante à $T = 4.95$ K. Par ailleurs, on fait correspondre à chaque image le point de l'isotherme globale correspondant au moment de la prise de vue. Comme à $T = 4.40$ K, les images prises à $T = 4.95$ K sont moins brillantes lorsque l'aérogel est vide ($\Phi = 0.15$) ou plein ($\Phi = 1$) que lorsqu'il est en cours de remplissage : c'est l'intensité diffusée par l'aérogel plein de gaz ou plein de liquide. Par contre, on remarque que contrairement à $T = 4.40$ K, la frontière de la phase blanche est moins bien définie à $T = 4.95$ K.

On peut quantifier cette observation en mesurant l'intensité à l'intérieur des rectangles de la figure 3.9. Le signal optique en chaque point dépend à la

3. Même sans cet effet, on s'attend quand même à ce que l'aérogel complètement vide brille un peu plus que l'aérogel plein de liquide, l'indice optique du liquide faisant une petite adaptation d'indice.

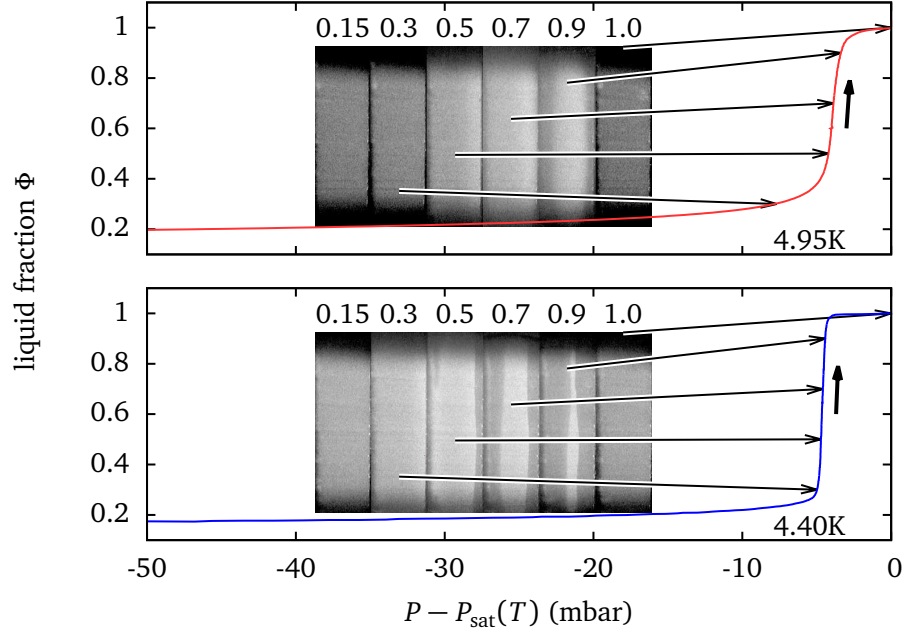


FIGURE 3.8 – Diffusion de la lumière à 135° en différents points sur les isothermes de condensation à $T = 4.40$ K et 4.95 K. Les fractions liquides globales Φ sont indiquées au-dessus de chaque image.

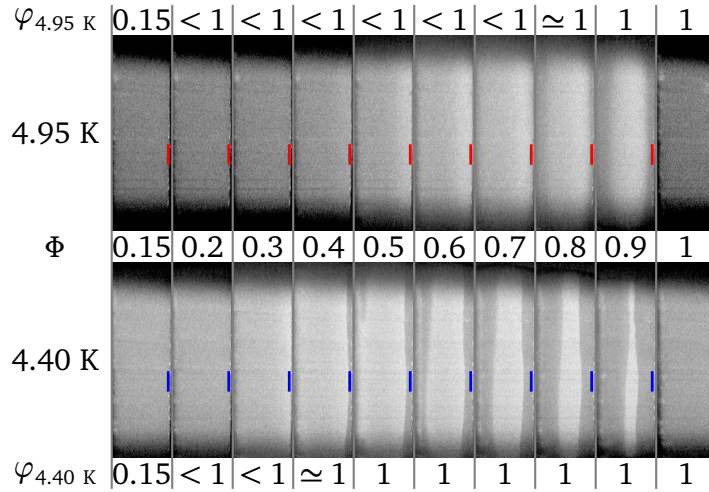


FIGURE 3.9 – Diffusion de la lumière à 135° par rapport à la direction incidente durant une isotherme d'adsorption dans B102 à $T = 4.40$ K et $T = 4.95$ K. La fraction liquide globale Φ et les fractions liquides locales φ (estimations) dans les rectangles bleus ou rouges sont indiquées pour chaque image.

fois de la fraction liquide locale φ à l'endroit observé, et de la façon dont les domaines liquide et gazeux sont répartis⁴. Au fur et à mesure que φ augmente, on s'attend à ce que des gouttes de liquide apparaissent, causant une augmentation du signal optique. À un certain point, il y a plus de liquide que de gaz. La taille des bulles de gaz décroît, causant une diminution du signal optique jusqu'à une valeur due uniquement à la diffusion par l'aérogel. On peut donc déduire du signal optique une information sur le remplissage local φ comme c'est fait sur la figure 3.9. Par contre, la forme exacte de la fonction qui transforme le signal optique en fraction condensée locale φ nous reste inconnue car le signal optique ne dépend pas seulement de φ , mais aussi de la répartition spatiale locale de liquide et de gaz. On peut le comprendre en regardant par exemple l'expression du signal optique diffusé par une assemblée de sphères dans le régime de Rayleigh qui est proportionnel à $Na^6 \propto \varphi a^3$ (cf. § 2.4.1 (p. 42)). À φ donné, le signal augmente donc avec la taille des sphères, ou plus généralement, avec la longueur de corrélation.

Malgré cette difficulté, en se basant sur le fait que $I(\varphi)$ est une fonction régulière, l'étude du signal optique permet de mettre en évidence l'existence de deux régimes différents de condensation en fonction de la température. Sur la figure 3.10, on trace, en fonction de la pression, I_{135} , l'intensité diffusée à 135° mesurée dans les rectangles de la figure 3.9. Comme on l'a déjà vu qualitativement aux deux températures de la figure 3.9, en chaque point de l'aérogel, le signal optique croît, passe par un maximum, puis décroît.

Si le passage par un maximum s'observe quelle que soit la température, la forme du signal, quant à elle, dépend de la température. Pour des températures supérieures à 4.80 K, I_{135} croît jusqu'à ce que $P = P_0(T)$ (pression où le signal optique est maximum pour une certaine température), puis décroît continûment. Par contre, pour $T < T^* = 4.70$ K, la décroissance jusqu'à la valeur de l'intensité diffusée par l'aérogel plein de liquide se fait sur un intervalle de pression δP de l'ordre de 30 à 40 μbar .

La figure 3.11 interprète qualitativement les signaux I_{135} en terme de fraction liquide locale φ . À haute température, le signal optique croît et décroît continûment, la fraction liquide locale φ est donc continue. Par contre, à basse température, le saut du signal optique est la signature d'un événement brusque dans la répartition locale de matière puisque le signal optique est une fonction régulière de la répartition de matière. Le signal optique tombe à une valeur proche de la valeur I_{sl} qu'il a lorsque l'aérogel est plein de liquide, puis décroît doucement jusqu'à I_{si} . Nous avons déjà interprété cette queue comme étant un effet de diffusion multiple dû à la présence de la phase blanche à proximité,

4. Notons que par définition, la moyenne sur l'échantillon de φ est égale à Φ , la fraction liquide globale dans l'échantillon.

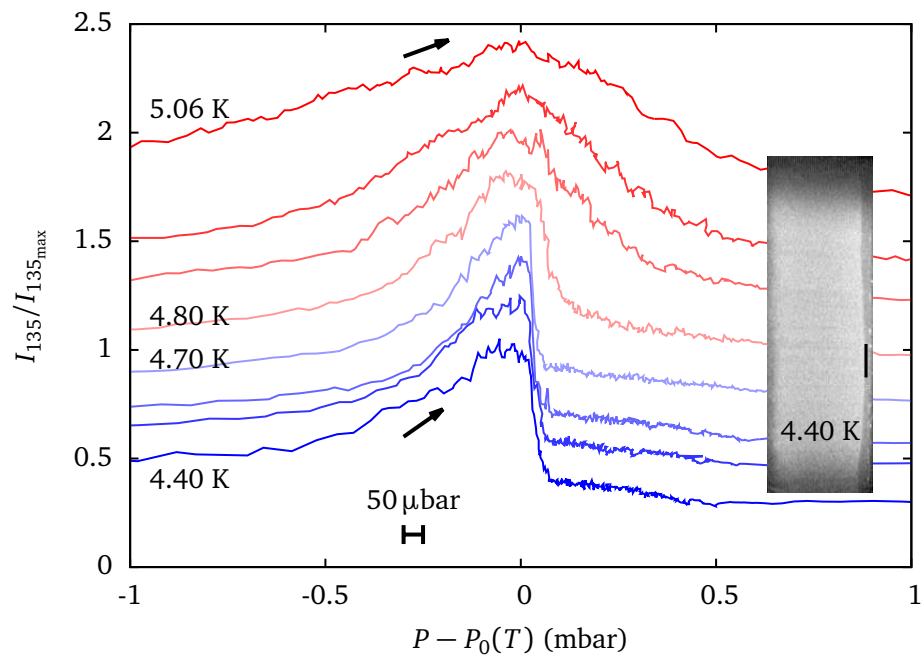


FIGURE 3.10 – Intensité diffusée à 135° dans le rectangle marqué sur l'image durant des isothermes d'adsorption aux mêmes températures que la figure 3.1. $P_0(T)$ est la pression à laquelle le signal optique est maximum pour une température donnée. L'axe vertical est valable pour la courbe à 4.40 K, les autres courbes sont décalées verticalement de 0.2 chacune.

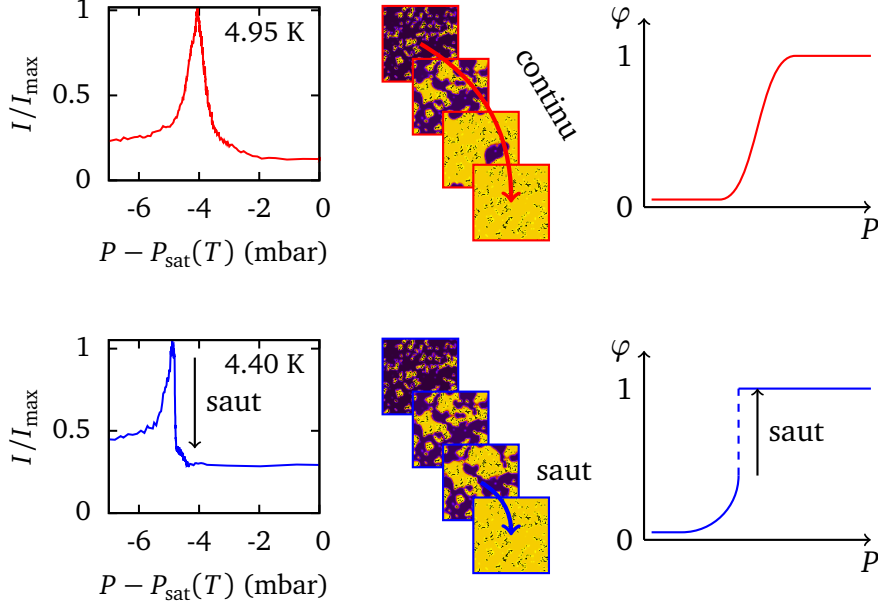


FIGURE 3.11 – Interprétation des deux régimes de condensation.

qui en s'éloignant du rectangle observé, l'illumine de moins en moins (fig. 3.7). Cet évènement est donc la signature de la fin de la condensation locale qui se fait alors sur un intervalle de pression δP de l'ordre de 30 à 40 μbar . L'étude des isothermes globales (fig. 3.1) nous montrait que l'intervalle de pression minimum sur lequel l'aérogel peut se remplir complètement est de l'ordre de $\Delta P = 500 \mu\text{bar}$ à basse température, soit un ordre de grandeur de plus que δP .

Nous montrons dans le paragraphe suivant que compte tenu de la résolution spatiale de nos mesures, le δP mesuré est compatible avec des isothermes de condensation *locales abruptes* en tenant compte de la résolution de la mesure.

3.2.5 Justification de la zone observée et résolution de la mesure

Pour les mesures de I_{135} présentées au paragraphe précédent, nous avons choisi un rectangle d'une largeur de 1 pixel, et d'une hauteur de 30 pixels. Le rectangle a été choisi du côté droit des images.

Dans un premier temps, nous justifions la taille du rectangle, puis nous justifions son emplacement, avant de montrer que les résultats présentés ne

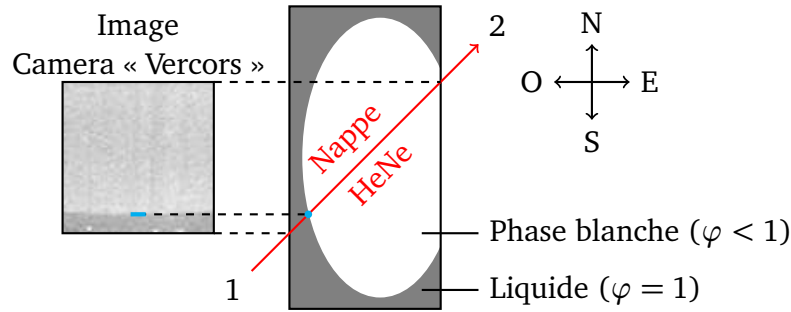


FIGURE 3.12 – Vue du dessus schématique de la topologie de la phase blanche dans B102 lorsqu'elle ne s'est décollée que d'un côté des images.

dépendent pas significativement de cet emplacement.

Taille du rectangle

Le frontière de la phase blanche se déplace progressivement de l'extérieur des images vers l'intérieur au fur et à mesure que l'hélium se condense dans l'aérogel (cf. fig. 3.9). À $T = 4.40\text{ K}$, la frontière de la phase blanche passe à travers le rectangle bleu entre $\Phi = 0.4$ et $\Phi = 0.5$: c'est le moment où la fraction liquide locale φ passe à 1.

La non-homogénéité dans la diffusion étant une signature de la non-uniformité des propriétés de l'aérogel (en particulier de sa densité, cf. § 3.2.2), il faut mesurer l'intensité diffusée sur une zone aussi petite que possible pour éviter de moyenner sur des zones trop différentes. La topologie de la phase blanche sur les images montre que le gradient de densité est surtout horizontal car la frontière de la phase blanche est principalement verticale⁵. La transition entre la phase blanche et le remplissage total se fait donc à la même pression sur une colonne de pixels. C'est pourquoi nous mesurons l'intensité diffusée sur une colonne de 30 pixels afin d'améliorer le rapport signal sur bruit.

Emplacement du rectangle

La nappe laser traverse l'aérogel dans le sens $1 \rightarrow 2$ de la figure 3.12 et les images sont prises avec la caméra « Vercors » à 135° de la direction incidente.

La raideur d'une isotherme locale se quantifie en mesurant la raideur de la décroissance du signal optique jusqu'à sa valeur pour l'aérogel plein de liquide. Cette décroissance peut se mesurer à n'importe quel endroit dans l'échantillon.

5. C'est un cas particulier pour cet échantillon. Il existe des échantillons où la topologie de la phase blanche est bien plus compliquée, comme par exemple les échantillons étudiés dans Bonnet et coll. [42].

Afin de minimiser les effets d'atténuation de la lumière incidente ou diffusée au sein de l'échantillon (en particulier lors de la traversée de la phase blanche), il faut minimiser le chemin de la lumière au sein de l'échantillon. C'est pourquoi il vaut mieux mesurer la décroissance près du bord de l'aérogel, comme présenté sur la figure 3.12.

On aurait pu mesurer la décroissance du signal optique du côté Est de l'aérogel avec une nappe laser traversant l'échantillon dans le sens $2 \rightarrow 1$. On remarque néanmoins sur les images de la figure 3.9 à $T = 4.40$ K que le signal optique commence à décroître d'abord à droite (entre $\Phi = 0.3$ et 0.4), puis à gauche (entre $\Phi = 0.5$ et 0.6). Ce comportement s'observe quelle que soit la température. On en déduit qu'entre $\Phi = 0.4$ et 0.5 à $T = 4.40$ K, la phase blanche a schématiquement la forme dessinée sur la figure 3.12. Comme la frontière de la phase blanche est l'endroit où le signal optique est maximal, la présence d'une frontière côté Ouest pourrait perturber la mesure de la décroissance côté Est (on a toujours un peu de diffusion multiple).

Tous ces arguments justifient le lieu de la zone observée, ainsi que l'angle et la manière sous lesquels nous l'avons observée. Il reste cependant à vérifier que bien que ces conditions soient optimales pour l'observation qui nous intéresse, cette observation ne dépend pas qualitativement du rectangle observé.

Nous avons mesuré le signal optique pour des rectangles de même taille à différentes profondeurs dans l'aérogel. La figure 3.13 montre que la forme du signal, en particulier le δP sur lequel le signal décroît, ne dépend pas qualitativement du lieu d'observation. L'intervalle de pression ΔP sur lequel se remplit l'échantillon globalement est donc expliqué par la variation de la pression locale de condensation P_0 à travers l'échantillon. Ces différentes régions ne se remplissent pas à la même pression car elles ont des propriétés locales différentes.

Résolution de la mesure

Un soin particulier a été apporté au montage optique pour réaliser ces mesures. On a du trouver un compromis sur l'ouverture du diaphragme de la caméra : trop ouvert, la profondeur de champ est largement inférieure à l'épaisseur de l'aérogel, et trop fermé, les taches de speckle ont une taille supérieure à la taille du pixel de la caméra. La figure 3.3 montre que la focalisation est faite à proximité de la face par laquelle la nappe laser entre dans l'aérogel. C'est à proximité de cette face que nous avons mesuré le signal optique. Les différents éléments optiques n'ont pas été touchés durant toute la campagne de mesure, de sorte que les raideurs des fronts soient comparables à un mois d'intervalle.

Un pixel de la caméra image une région d'une largeur de $40 \mu\text{m}$ dans le plan focal objet de la caméra. La nappe laser a une épaisseur d'environ $30 \mu\text{m}$ et est

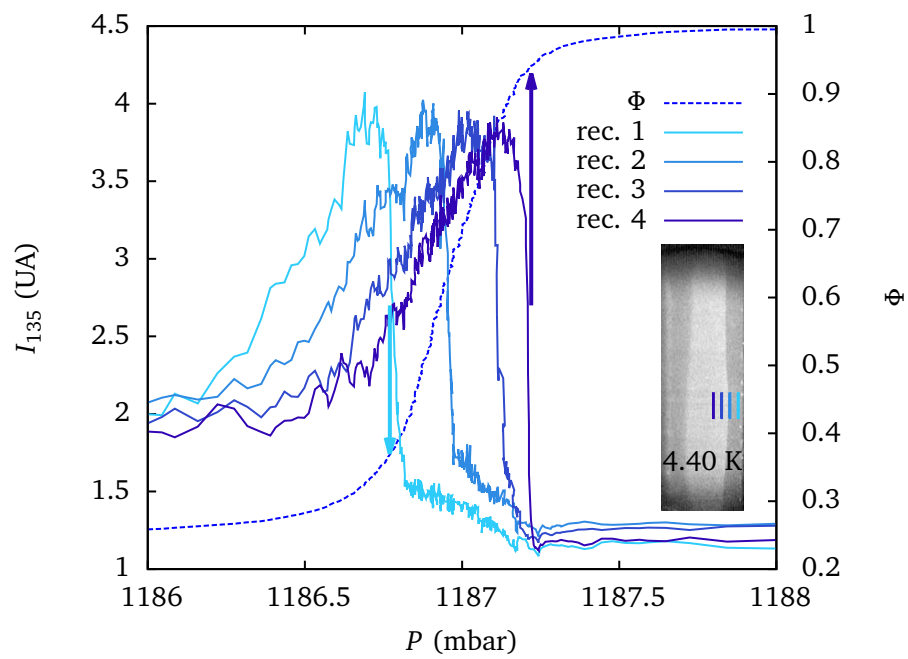


FIGURE 3.13 – Signal optique brut pour 4 rectangles différents au cours d’une isotherme d’adsorption à $T = 4.40\text{ K}$. Le rectangle 1 est le rectangle utilisé pour tracer les données de la figure 3.10, les autres rectangles sont décalés de 0.4 mm chacun vers l’intérieur de l’échantillon. La fraction liquide globale Φ est représentée sur l’échelle de droite.

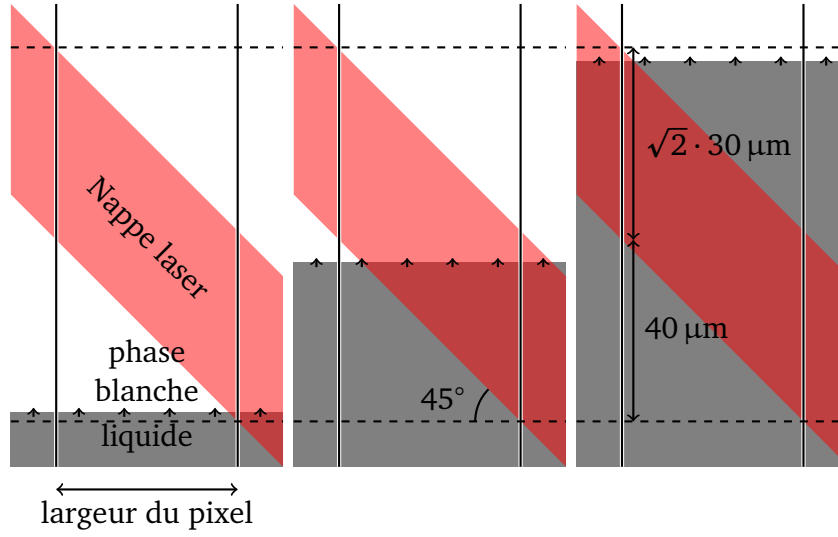


FIGURE 3.14 – Vue du dessus de la phase blanche reculant vers le centre de l’aérogel. De gauche à droite, le signal optique enregistré par le pixel décroît.

orientée à 45° . Ces grandeurs sont représentées à l’échelle sur la figure 3.14. Le rectangle de 1×30 pixels image donc un parallélépipède d’une largeur de $40 \mu\text{m}$, d’une profondeur dans la direction de visée d’environ $40 + 30\sqrt{2} \simeq 80 \mu\text{m}$ et d’une hauteur de 1.2 mm .

Supposons que la frontière de la phase blanche soit parallèle au bord de l’aérogel et d’épaisseur nulle. Pour que le signal optique s’éteigne sur le pixel, il faut que la phase blanche avance de $80 \mu\text{m}$ en profondeur (cf. fig. 3.14).

D’après la figure 3.13, la frontière de la phase blanche avance de 30 pixels sur $500 \mu\text{bar}$. Sur 30 pixels, la phase blanche a reculé de $30 \times 40 \mu\text{m}$ (on néglige l’épaisseur de la nappe dans ce calcul), soit environ $0.42 \mu\text{bar}/\mu\text{m}$. Il faut donc $80 \mu\text{m} \times 0.42 \mu\text{bar}/\mu\text{m} \simeq 30 \mu\text{bar}$ pour que la frontière de la phase blanche supposée d’épaisseur nulle sorte de la ligne de visée d’un pixel. Nous mesurons que le signal optique tombe sur un δP de l’ordre de $30 \mu\text{bar}$ à basse température. Nos résultats sont donc compatibles avec des isothermes de condensations *locales abruptes* en dessous de $T^* = 4.70 \text{ K}$.

3.3 Transition dans B35

Nous avons analysé les données acquises par Fabien Bonnet sur B35 avec la même méthode que celle utilisée pour B102 pour mettre en évidence les deux régimes de condensation. Les résultats sont présentés sur la figure 3.15. On observe aussi une transition entre un régime de condensation abrupt et un

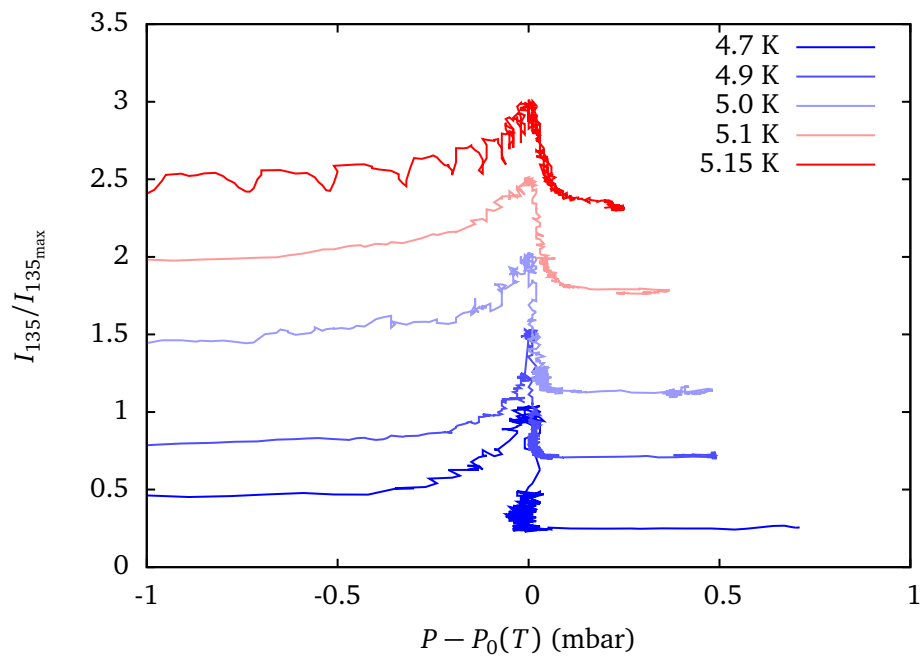


FIGURE 3.15 – Intensité diffusée à 135° pour différentes isothermes de condensation dans B35. La résolution en pression est moins bonne que pour les courbes de B102 car nous avons amélioré la manière de lire le capteur de pression entre les deux séries d'expériences.

régime de condensation mou, et la transition se situe à une température T^* comprise entre 5.0 K et 5.1 K.

3.4 Loi d'échelle

Tout comme Detcheverry et coll. [11], nous observons que la pente des isothermes diverge pour une température T^* qui dépend de la porosité de l'aérogel. Il est donc tentant de *rescaler* nos données pour faire apparaître le point critique contrôlé par le désordre qu'ils observent. Néanmoins, l'évidence que la pente des avalanches diverge est indirecte : nous mesurons le signal optique qui est une fonction compliquée de la fraction liquide. En particulier, la distribution des domaines peut très bien dépendre de la température. La fonction transformant la fraction liquide en signal optique dépend donc probablement elle aussi de la température. De plus, on s'attend à ce que cette fonction soit en forme de cloche : à un signal optique correspond deux remplissages possibles.

Il peut être possible de trouver un comportement critique en *rescalant* les données lorsque l'observable n'est pas le paramètre d'ordre, mais une fonction du paramètre d'ordre comme c'est le cas ici. Nous avons essayé de retrouver un comportement critique en rescalant non pas l'aimantation, mais une fonction de fonction de l'aimantation du RFIM athermique traité en champ moyen (cf. annexe C). Toutes les fonctions ne permettent pas de retrouver le comportement critique, en particulier il semble qu'il faille que la fonction passe par zéro en zéro. Ce n'est clairement pas le cas pour les fonctions qui devraient transformer l'aimantation en « signal optique ». Il est donc peu probable qu'il existe une fonction universelle du signal optique.

3.5 Distribution des états métastables

Nous ne pouvons observer le comportement critique de la transition entre un régime de condensation continue et un régime de condensation abrupte, mais nous présentons ici des mesures complémentaires mettant en évidence que notre système est bien décrit par le modèle étudié par Detcheverry et coll. En particulier, son comportement ne peut pas être expliqué par un point critique traditionnel à *à l'équilibre* déplacé par le désordre, comme supposé par Wong et Chan [3], le premier indice étant la nature hystérétique du phénomène.

Pérez-Reche et coll. ont étudié l'origine de l'avalanche macroscopique dans un article sur le RFIM à $T = 0$ sur des graphes aléatoires réguliers [51]. L'intérêt

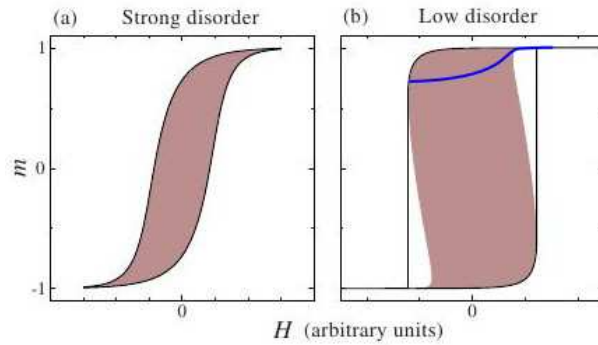


FIGURE 3.16 – Schéma de la distribution des états métastables dans le régime de fort désordre (à gauche) et dans le régime de faible désordre (à droite). Le nombre d'états métastables croît exponentiellement avec la taille du système dans la zone coloriée, et est nul à l'extérieur. Les courbes d'aimantation associées aux deux situations sont représentées par les lignes noires [51]. La ligne bleue correspond à une boucle mineure où la macroavalanche est supprimée.

de se placer sur ce type de réseau réside dans la possibilité de conduire des calculs exacts sur la distribution des états métastables.

Les états métastables ne sont pas distribués uniformément dans le plan (M, H) . Ils montrent qu'en fonction du désordre, la distribution d'états change de topologie. Au cours d'une isotherme, partant d'un état saturé, le système suit l'enveloppe extérieure de la zone du plan (M, H) où il existe des états métastables. Quand celle-ci devient réentrante comme sur la figure 3.16(b), la macroavalanche apparaît du fait qu'il n'existe pas d'état métastable à faible aimantation au delà de la zone coloriée. Partant d'un état non saturé, on peut faire disparaître la grande avalanche en suivant par exemple le chemin bleu de la figure 3.16 : dans ce cas, la distribution des états métastables n'est pas réentrante, et le système peut suivre un chemin sans avoir à effectuer un saut macroscopique.

Nous avons réalisé cette expérience avec B102. Les résultats sont présentés sur la figure 3.17. Nous nous sommes placés à une température $T = 4.6\text{ K}$ à laquelle la macroavalanche existe, c'est à dire inférieure à T^* . Partant d'un état vide, nous remplissons l'aérogel jusqu'à ce que la région désignée par le point sur les images de la figure 3.17 (a) soit rempli (chemin rouge jusqu'au point B). Nous inversons ensuite le débit, et cette région, qui diffusait peu la lumière car elle était pleine de liquide, commence à diffuser fortement⁶ (chemin noir

6. On remarque en outre qu'après une vidange partielle (image D), le signal optique est bien plus important que ce qu'il peut être au cours d'un remplissage partant d'un état vide (image A). Cela confirme, en plus de la nature hystérétique du phénomène, que ce que nous nommons *phase blanche* ne correspond pas à une vraie phase thermodynamique à l'équilibre.

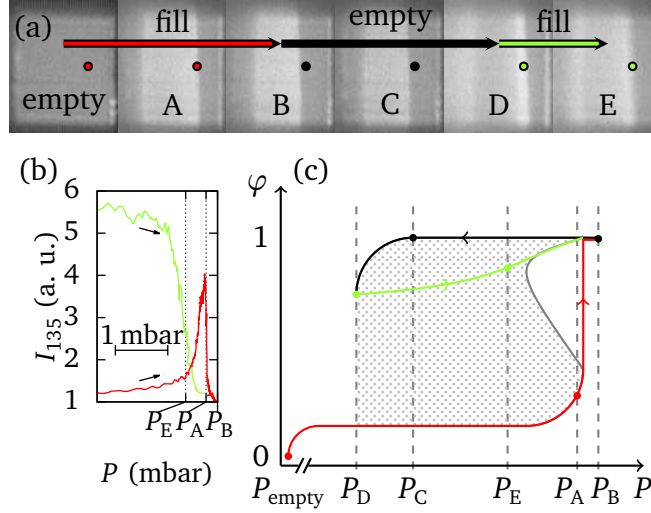


FIGURE 3.17 – (a) Images prises au cours de la séquence décrite dans le texte à $T=4.6\text{ K}$ ($< T^*$) – (b) Signal optique mesuré à l’endroit des points dessinés sur les images – (c) Distribution hypothétique des états métastables (zone grisée) dans le plan (P, φ) , et chemins déduits du signal optique.

jusqu’au point D). C’est le signe que des bulles de gaz sont en train d’apparaître, donc que cette région est en train de se vider. Avant que cette région ne soit complètement vide, nous inversons à nouveau le débit pour reremplir l’aérogel (chemin vert jusqu’au point E).

La raideur des isothermes est mesurée comme précédemment en regardant la décroissance du signal optique jusqu’à la valeur pour l’aérogel plein (cf. § 3.2). Les résultats de cette mesure sont présentés par la figure 3.17 (b). Cette décroissance est abrupte pour le premier remplissage (chemin rouge), comme nous l’avons déjà observé à cette température pour cet échantillon sur la figure 3.10. Par contre, le signal optique décroît continûment lorsqu’on remplit l’aérogel à partir d’un état non-vide (chemin vert).

Ces résultats sont compatibles avec l’interprétation du schéma 3.17 (c). Nous avons représenté la fraction liquide locale φ de la région désignée par les points sur les images en fonction de la pression. φ est estimé grâce à l’intensité diffusée à l’endroit du point sur les images. Partant d’une situation où l’aérogel est vide, le premier remplissage est abrupt à cause de la macroavalanche qui apparaît à cause de la réentrée de la distribution des états métastables (en pointillés sur le schéma). Par contre, cette macroavalanche n’existe pas pour le remplissage à partir d’un état non-vide car le système peut suivre l’enveloppe des états métastables sans avoir à sauter.

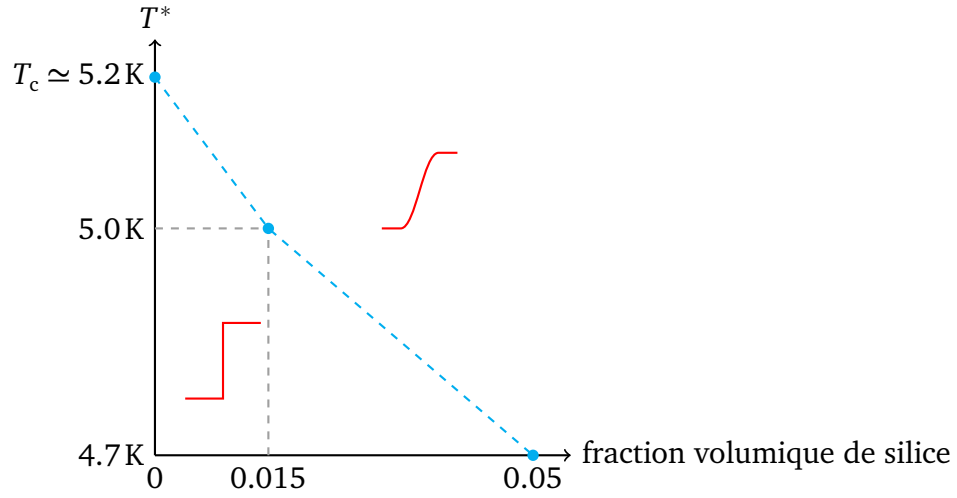


FIGURE 3.18 – Diagramme de phase (T^* , fraction volumique de silice). La ligne cyan sépare le régime où les isothermes d'adsorption sont abruptes (en dessous) du régime où les isothermes d'adsorption sont continues (au-dessus).

3.6 Diagramme de phase

Les données de B35, combinées avec celles de B102, nous permettent d'une part de tracer le diagramme de phase (T^* , porosité) et d'autre part d'estimer l'hétérogénéité de B102. Le diagramme de phase est représenté à la figure 3.18.

On peut extrapoler ce diagramme de phase aux porosités de 100 %, c'est à dire en l'absence d'aérogel. Dans ce cas, les isothermes sont raides en dessous du point critique liquide/gaz, et continues au-dessus. On a donc $T^*(100\%) = T_c$ ⁷.

Ce diagramme de phase est similaire dans sa topologie avec celui établi par Detcheverry et coll. [30] reproduit à la figure 1.10, avec une fonction T^* de la fraction volumique de silice décroissante. Cependant, la comparaison n'est que qualitative. Quantitativement, les températures T^* attendues théoriquement pour des fractions volumiques de silice de 0.015 (98.5% de porosité) et 0.05 (95% de porosité) sont respectivement $T^*/T_c \simeq 0.9$ et 0.5 ⁸, soit 4.7 K et 2.6 K, des valeurs bien éloignées des températures de transition observées. Il faut cependant être conscient que le modèle en champ moyen local ne prétend pas être quantitatif. Il y a en particulier un paramètre ajustable qui est le rap-

7. Il faut noter, comme il est rappelé dans [30] et développé en annexe E, que les fluctuations thermiques deviennent significatives par rapport aux barrières d'énergie sur les échelles de temps accessibles expérimentalement à proximité de T_c .

8. Ces valeurs sont tirées de la figure 13 de la référence [30].

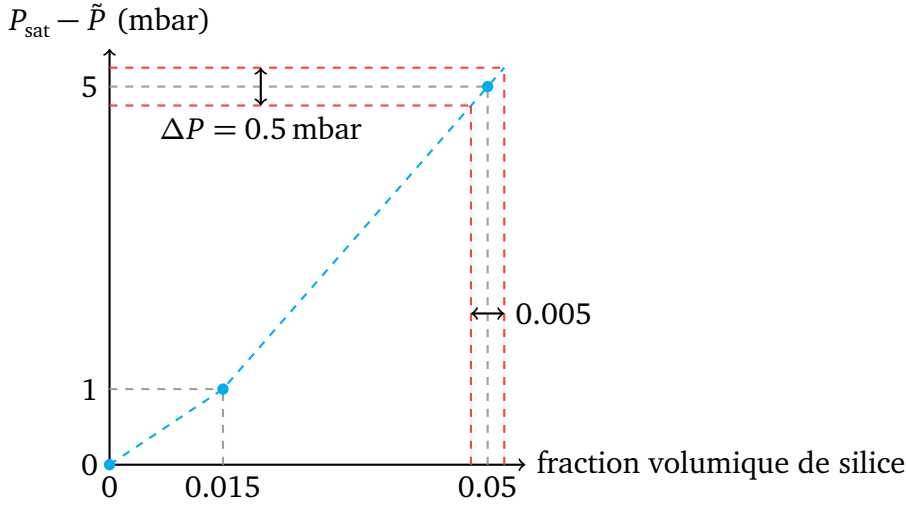


FIGURE 3.19 – Estimation de l'hétérogénéité en densité de B102

port entre le couplage fluide-fluide et le couplage fluide-solide. Celui-ci a été ajusté de manière à ce que les isothermes d'adsorption d'un aérogel de 87% de porosité à basse température ressemblent aux expériences [28].

Au paragraphe 1.4 (p. 23), on voit sur les isothermes que la différence entre la pression autour de laquelle l'aérogel se remplit \tilde{P} et la pression de vapeur saturante P_{sat} dépend de la porosité. On représente cette évolution sur la figure 3.19. B102 se remplit sur $\Delta P = 0.5$ mbar, comme on peut le voir sur la figure 3.13. Ce ΔP pourrait donc s'expliquer par une variation de la fraction de silice de 0.5% autour de 5% entre les premières et les dernières zones à se remplir⁹.

En reportant cette hétérogénéité sur le diagramme de phase de la figure 3.18, cela correspond alors à une variation de T^* d'environ 40 mK autour de 4.70 K d'un bout à l'autre de l'échantillon. Ce résultat est cohérent avec le fait que la condensation est partout abrupte pour $T \leq 4.70$ K, et partout molle pour $T \geq 4.80$ K.

3.7 Origine physique de la macroavalanche

L'observation du point critique contrôlé par le désordre, et l'interprétation en terme de réentrance de la distribution des états métastables ne donne aucune information sur le mécanisme physique de l'avalanche macroscopique.

9. Cette estimation suppose une dépendance linéaire en densité de la silice de la pression de remplissage (cf. fig. 3.19).

Tulimieri et coll. [52] ont observé que l'isotherme d'adsorption d'un aérogel de 98 % à 2.34 K était abrupte. Ils ont proposé un scénario pour expliquer ce phénomène. Au début de l'isotherme, les cavités (définies par l'espace entre deux brins de silice différents) les plus petites se remplissent par condensation capillaire. Au fur et à mesure que la pression augmente, les cavités de plus en plus grandes se remplissent, jusqu'à ce qu'un film d'hélium recouvre toute la structure de l'aérogel faisant apparaître une interface liquide/gaz ayant un rayon de courbure bien défini et uniforme à travers l'échantillon, et qui diminue lorsque la pression augmente. Tulimieri suppose qu'il existe un rayon critique minimal pour cette interface lié à la géométrie du squelette de l'aérogel. L'instabilité serait ainsi comparable à celle d'une bulle de savon ancrée sur un anneau circulaire. La question qui se pose alors est de comprendre comment un rayon bien défini émergerait d'une structure aussi désordonnée qu'un aérogel. Au-delà de ce problème, nous allons montrer ici que nos expériences sont incompatibles avec l'idée que l'avalanche se produit pour une configuration donnée du fluide.

3.7.1 Étude optique

Du fait de l'hétérogénéité en densité de l'aérogel, nous devons l'étudier comme une assemblée de petits échantillons indépendants placés les uns à côté des autres.

La figure 3.13 montre que la valeur de l'intensité diffusée à 135° juste avant la grande avalanche (le maximum sur la figure 3.13) ne dépend pas significativement de la zone observée. Ceci suggère que, malgré l'hétérogénéité, la grande avalanche se déclenche pour des configurations similaires dans les quatre rectangles.

Si le scénario de Tulimieri et coll. [52] décrivait nos observations correctement, la valeur du rayon de courbure critique ne devrait pas dépendre de la température, mais seulement de la structure microscopique de l'aérogel. On s'attendrait donc à ce qu'avant la grande avalanche, la topologie liquide/gaz soit la même quelle que soit la température $T < T^*$.

Comme les distributions spatiales de l'hélium et de la silice sont décorrélées une fois sorti du régime de film, leurs contributions au signal optique s'ajoutent de manière incohérente. On peut donc avoir accès à la contribution de l'hélium en soustrayant du signal optique total la contribution de la silice mesurée pour l'aérogel vide.

On peut alors comparer la topologie à différentes températures en calculant la contribution de l'hélium à l'intensité diffusée à 135°, corrigée du carré de la différence d'indice optique entre le liquide et le gaz (cf. § 2.4.2 (p. 43)). La figure 3.20 (a) montre que cette quantité varie entre 2.5 pour $T = 4.4$ K et 7.5

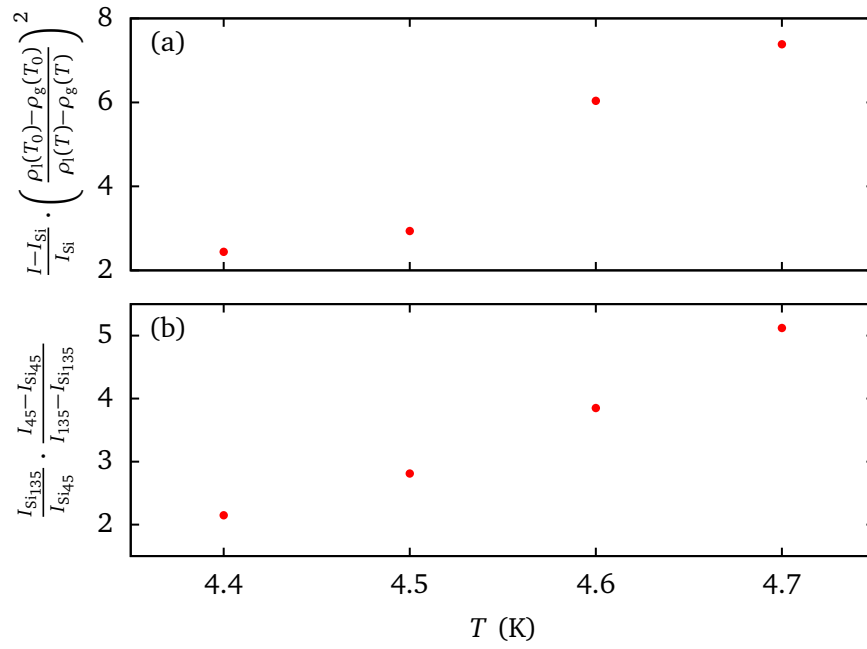


FIGURE 3.20 – (a) Signal optique diffusé à 135° juste avant la grande avalanche corrigé de la dépendance de la différence des indices optiques du liquide et du gaz en fonction de la température. La mesure a été réalisée dans le même rectangle qu’à la figure 3.10 – (b) Anisotropie du signal optique entre les angles 45° et 135° mesurée au centre de l’aérogel avant la grande avalanche en fonction de la température.

pour $T = 4.7\text{K}$. Il en résulte que la configuration microscopique liquide/gaz juste avant la grande avalanche dépend de la température. Cela exclut donc une interprétation en instabilité des ménisques pour un rayon de courbure bien défini.

L'intensité diffusée à 135° dépend à la fois de la fraction liquide φ et de sa distribution microscopique du liquide. Comme on l'a montré au paragraphe 2.4.2 (p. 43), le rapport d'anisotropie $I_{45^\circ}/I_{135^\circ}$ donne une information sur cette distribution. Ce rapport¹⁰ varie entre 2 à 4.4K et 5 à 4.7K (fig. 3.20 (b)). Dans l'hypothèse d'un milieu diffusant constitué d'une assemblée de sphères indépendantes dans les conditions de Rayleigh-Gans, la relation (2.16) montre que la taille des diffuseurs juste avant la grande avalanche croît avec la température de 200 nm à 4.4 K à 300 nm à 4.7 K.

3.7.2 Simulations numériques

Nous avons cherché à comparer ces résultats expérimentaux au modèle théorique. Pour cela, nous avons effectué les isothermes d'adsorption de 9 aérogels numériques à 95 % de porosité pour différentes températures inférieures à la température du point critique contrôlé par le désordre (pour que la grande avalanche existe bien). Nous avons représenté sur la figure 3.21 une coupe du cube de simulation pour la dernière configuration avant la grande avalanche. La détection de la grande avalanche s'est faite en enregistrant chaque configuration, et en la comparant avec la configuration précédente. On considère que la grande avalanche a eu lieu si la différence de densité entre deux configurations successives est supérieure à 0.2¹¹. Cette définition de la grande avalanche peut être mise en défaut lorsque celle-ci est coupée en deux pour des raisons de taille finie de l'échantillon. Dans ce cas, on ne détecte pas la grande avalanche, et la configuration représentée correspond à l'aérogel plein comme c'est le cas pour deux configurations représentées sur la figure 3.21.

Nos coupes bidimensionnelles ne permettent de mesurer la courbure totale de l'interface liquide-gaz, mais il semble peu probable qu'une valeur bien définie existe aux échelles de la simulation, contrairement à l'interprétation proposée par Tulumieri et coll. [52].

Par ailleurs, pour un aérogel donné, les configurations avant la grande avalanche ne sont pas identiques aux différentes températures ce qui exclut l'hypothèse que l'avalanche se déclenche pour une configuration de l'interface

10. Pour s'affranchir de l'atténuation par la phase blanche, ce rapport est mesuré au dernier endroit où la phase blanche disparaît.

11. Cela peut paraître peu, mais la grande avalanche qui finit de remplir l'échantillon est précédée de petites avalanches qui remplissent l'échantillon jusqu'à des densités proches de 0.6.

3.7. Origine physique de la macroavalanche

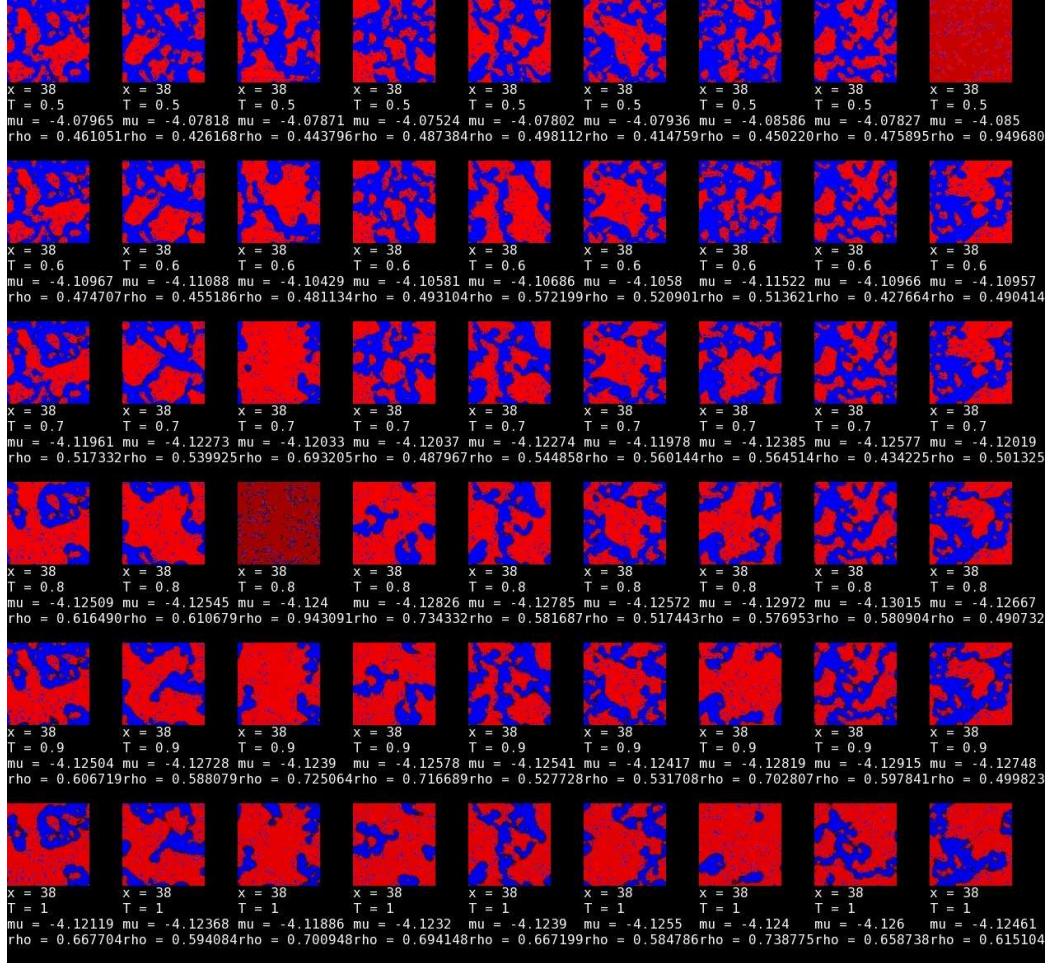


FIGURE 3.21 – Coupes de la dernière configuration avant la grande avalanche pour différents échantillons de 95 % de porosité (colonne) à différentes températures inférieures à T^* (ligne). L'échelle de couleur va du bleu au rouge pour représenter les densités entre 0 et 1. Le gaz est donc bleu, et le liquide rouge (les températures représentées sont assez loin de $T_c = 2$ dans les unités du modèle).

liquide-gaz bien déterminé. On observe qualitativement que la taille des domaines liquide croît avec la température, en accord avec le fait que l'anisotropie du signal optique de l'hélium dépend de la température. Il resterait à voir si l'anisotropie prédite par le modèle suit une évolution similaire. Ce point n'est pas évident compte tenu des échelles de taille de la simulation.

3.8 Conclusions

Cette étude en température de la condensation de l'hélium dans deux aérogels de silice différents a permis de montrer que le phénomène était compatible avec la description faite par Detcheverry et coll.

La condensation dans ces structures poreuses est un phénomène hors d'équilibre, comme le montre l'hystérésis, et se fait, après un régime initial de film, suivant deux régimes différents. Dans les deux cas, l'hélium est corrélé sur des distances supérieures aux distances typiques de l'aérogel. En dessous d'une certaine température T^* dépendant de la porosité de l'aérogel, la condensation est localement abrupte, en accord avec l'idée de macroavalanche finissant de remplir l'échantillon. Au-dessus de cette température, les isothermes sont continues. Nous n'avons pas pu réaliser de *critical scaling* car nous ne mesurons pas directement la fraction condensée, mais seulement une fonction complexe de cette valeur.

Nos expériences permettent de mieux comprendre l'origine de la macroavalanche. L'analyse que nous en avons fait montre qu'elles sont compatibles avec l'idée que le système suit l'enveloppe extérieure de la distribution des états métastables lors de la condensation. Lorsque celle-ci est réentrante dans le plan (fraction condensée, pression), la macroavalanche se déclenche. La mesure optique, en accord avec le résultat des simulations numériques, permet en outre de montrer que cette macroavalanche ne résulte pas d'une instabilité capillaire.

Chapitre 4

Recherche des avalanches

Le modèle en champ moyen local de la condensation de l'hélium dans les aérogels prévoit l'existence d'un point critique contrôlé par le désordre. Ce comportement critique se manifeste par une divergence de la taille des avalanches. Les isothermes globales sont élargies par l'hétérogénéité en densité de l'échantillon. Nous avons accès à *une information sur* la fraction liquide locale en mesurant le signal optique, cependant nous ne pouvons pas remonter à *la valeur de* la fraction liquide locale avec cette méthode. Par ailleurs, nous n'avons pas pu observer que le signal optique suivait une loi d'échelle.

Nous souhaitons donc détecter directement les avalanches grâce à une technique optique. Nous avons imaginé utiliser la sensibilité du speckle aux variations brusques de densité que nous devrions observer dans le scénario des avalanches.

Nous introduisons dans une première partie le phénomène de speckle (§ 4.1), puis nous décrivons la technique que nous avons employée pour acquérir des figures de speckle sensibles aux propriétés locales de l'échantillon (§ 4.2). Enfin, le paragraphe 4.3 démontre que le speckle est bien sensible à la condensation d'hélium, même si nous n'avons pas pu détecter avec certitude des avalanches individuelles.

Sommaire

4.1 Le speckle	78
4.1.1 Introduction au phénomène	78
4.1.2 Pourquoi le speckle ? L'exemple de l'opalescence critique	79
4.1.3 Ordres de grandeur pour la détection d'avalanches	80
4.2 Localité du speckle	84
4.2.1 Sélection spatiale	84
4.2.2 Contrôle de la région observée	86

4.2.3	Test de la localité	89
4.2.4	Choix de l'intensité du faisceau	91
4.2.5	Stabilité du speckle	92
4.3	À la recherche des avalanches	94
4.3.1	Fonction de corrélation	94
4.3.2	Sensibilité du speckle à la condensation d'hélium	94
4.3.3	Comportement à $T < T^*$	100
4.3.4	Recherche d'avalanches individuelles à 4.75 K	104
4.4	Perspectives	109

4.1 Le speckle

4.1.1 Introduction au phénomène

Le *speckle*¹ apparaît dès qu'une surface rugueuse à l'échelle de la longueur d'onde est éclairée avec une lumière cohérente. Au lieu d'être uniforme, la distribution angulaire de l'intensité lumineuse diffusée oscille spatialement entre des zones brillantes et sombres. Ce phénomène s'observe très facilement en éclairant n'importe quel objet avec un laser : des taches lumineuses — dites de speckle — apparaissent sur l'objet éclairé. Le speckle peut aussi apparaître lorsqu'un faisceau de lumière cohérente traverse un milieu d'indice optique non uniforme. C'est ce phénomène qui cause le scintillement des étoiles. L'extension angulaire des taches de speckle dépend *uniquement* du rapport de la longueur d'onde de la source lumineuse à la taille de la zone éclairée.

Ce phénomène est dû à la nature cohérente de la lumière. Une fois réfléchi par une surface rugueuse à l'échelle de la longueur d'onde, on peut décrire la lumière par une assemblée d'ondes sphériques déphasées les unes par rapport aux autres à cause de la différence de marche induite par la rugosité de la surface. Si l'interférence entre toutes ces ondes sphériques est constructive sur le détecteur, on observera une tache brillante, et *vice versa*.

En imagerie, le speckle est plutôt une source de bruit puisqu'il affecte la forme de la surface imagée. C'est pourquoi, dans les expériences du chapitre 3, nous avons ouvert autant que possible le diaphragme de la caméra, pour que la taille des taches devienne inférieure à la taille du pixel (cf. § 3.2.5 (p. 63)). Par contre, du fait de la grande sensibilité de la distribution spatiale des taches aux détails microscopiques de la surface, le speckle permet de détecter de très

1. Le terme français, tavelure, est très peu (voire pas) utilisé dans la communauté. C'est pourquoi nous lui préférons le terme anglais qui, avant le phénomène physique que nous étudions, décrit les petites taches que l'on peut observer sur la peau, un plumage ou un feuillage.

faibles modifications des propriétés microscopiques de la surface diffusante. C'est cette propriété que nous utilisons pour détecter finement les changements locaux de densité d'hélium dans notre expérience.

4.1.2 Pourquoi le speckle ? L'exemple de l'opalescence critique

Dans une expérience de diffusion dynamique de la lumière (*Dynamic Light Scattering*), on envoie un faisceau laser dans un échantillon fluide et on enregistre le signal diffusé dans une certaine direction [53]. L'intensité diffusée obéit à la relation (2.10) qui relie le champ diffusé et la transformée de Fourier de la distribution instantanée de matière

$$I(\mathbf{q}) \propto \left| \int d^3\mathbf{r} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \rho(\mathbf{r}) \right|^2. \quad (4.1)$$

Si la matière est uniformément répartie à l'échelle de la longueur d'onde dans la zone de diffusion, on a $I(\mathbf{q}) \propto \delta(\mathbf{q})$, et il n'y a de lumière diffusée que dans la direction incidente : c'est la propagation de la lumière.

Cependant, même le modèle le plus rudimentaire d'un gaz prévoit des fluctuations de densité, donnant lieu à des hétérogénéités instantanées de densité. Si ces fluctuations existent à des échelles de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde de la lumière incidente, elles diffusent la lumière dans les directions autres que la direction incidente : on peut observer des taches de speckle. La structure spatiale du champ de speckle dépend de la distribution spatiale des fluctuations de densité. Elle fluctue donc dans le temps². La taille des taches de speckle est inversement proportionnelle à la taille de la zone éclairée, d'où la nécessité de réduire cette zone pour résoudre ces taches.

La sélection spatiale peut s'effectuer en plaçant deux diaphragmes en série entre l'échantillon et le photodétecteur comme le montre la figure 4.1. En jouant sur la taille des diaphragmes, on peut réduire la taille de la région observée et augmenter la taille des taches de speckle de telle sorte que le détecteur n'en voit qu'une ou quelques unes. Si le détecteur est alors suffisamment rapide, le signal détecté fluctue. L'échelle temporelle sur laquelle il varie dépend de la dynamique des hétérogénéités de densité à l'échelle de la longueur d'onde de la source. L'autocorrélation temporelle de ce signal permet alors de remonter aux temps caractéristiques de ces hétérogénéités. C'est de cette manière qu'on peut observer l'opalescence critique d'un fluide ou d'un mélange binaire à proximité du point critique.

2. Les hétérogénéités de densité ayant des temps de vie bien supérieurs au temps qu'il faut à la lumière pour traverser l'échantillon.

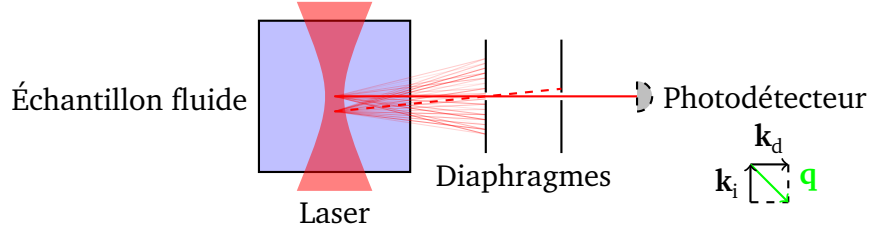


FIGURE 4.1 – Schéma du montage d'une expérience de diffusion dynamique de lumière. On illumine une cuve contenant l'échantillon à analyser avec un laser, et on enregistre l'intensité diffusée dans une direction avec un photodétecteur suffisamment résolu en temps.

Par ailleurs, l'hypothèse ergodique nous permet de relier la moyenne temporelle de l'intensité à la transformée de Fourier de la fonction de corrélation à deux points $G(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \langle \rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}') \rangle$ (où $\langle \rangle$ désigne la moyenne d'ensemble)

$$\langle I(\mathbf{q}) \rangle \propto \int d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' e^{-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')} \langle \rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}') \rangle \quad (4.2)$$

$$\propto V \int d^3\mathbf{R} e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}} G(\mathbf{R}). \quad (4.3)$$

Alors que le signal instantané (4.1) reflétant l'évolution de la figure de speckle donne une information sur la distribution instantanée de matière $\rho(\mathbf{r})$, la moyenne temporelle de ce signal (4.2) ne dépend plus que de la fonction de corrélation de paire de cette distribution $G(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \langle \rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}') \rangle$. Cet exemple montre bien ce que le speckle peut apporter comme information. Nous avons donc voulu utiliser cette sensibilité du speckle à la configuration locale dans le but de détecter les avalanches prévues par le modèle en champ moyen local.

4.1.3 Ordres de grandeur pour la détection d'avalanches

Quelle signature sur le speckle attendons-nous si la condensation de l'hélium dans un aérogel est bien décrite par le modèle en champ moyen local ? Dans ce modèle, on ne fait que rajouter de la matière aux endroits où il n'y en a pas encore, sans redistribuer la matière existante. Cette situation est différente d'une situation où la matière se réorganise constamment, comme c'est le cas dans l'expérience d'opalescence critique.

Signature d'une avalanche individuelle

Dans notre cas, le champ diffusé après avalanche est l'addition du champ diffusé avant l'avalanche et de la contribution des diffuseurs apparus au cours

de l'avalanche. En écrivant la relation (4.1) en notation discrète,

$$\begin{aligned}
 I(\mathbf{q})_{\text{après avalanche}} &\propto \left| \sum_{\text{diffuseurs } i} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_i} \right|^2 \\
 &\propto \left| \sum_{\text{avant avalanche}} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_i} + \sum_{\text{avalanche}} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_i} \right|^2 \quad (4.4)
 \end{aligned}$$

Pour que l'effet soit notable sur l'intensité, il faut que le nombre de diffuseurs ajoutés soit suffisant pour pouvoir changer la norme du champ (donc son carré, l'intensité mesurée). Si on ajoute les diffuseurs aléatoirement dans l'espace, le module du champ total correspond à la distance à l'origine d'une marche au hasard. C'est ce que montre la figure 4.2. On y a représenté quatre marches au hasard différentes. Les marches au hasard noire, verte et rouge illustrent la sensibilité du speckle à la redistribution des diffuseurs (ou des zones diffusantes), ce qui correspond à l'expérience d'opalescence critique. Si, au cours de l'intervalle de temps séparant deux mesures consécutives, les particules n'ont eu le temps de bouger que d'une petite fraction de longueur d'onde, les angles des segments varient peu, et l'intensité également. C'est ce que nous avons représenté par la marche au hasard verte, où les angles ont été modifiés d'un nombre compris entre $\pm 2.5^\circ$ par rapport à la marche noire. Ce changement a peu d'effet sur la norme du vecteur vert. Par contre, si les particules ont eu le temps de se déplacer sur une plus grande distance par rapport à la longueur d'onde, les angles varient d'une fraction de π et l'intensité de la tache de speckle est significativement modifiée. Dans la marche au hasard rouge, on a ajouté un nombre compris entre $\pm 25^\circ$: la norme du vecteur rouge et celle du vecteur noir sont bien différentes.

Les marches au hasard représentées en bleu et magenta illustrent, elles, la sensibilité du speckle à l'addition de 1% de diffuseurs, soit répartis aléatoirement (marche bleue), soit dans une région petite devant la longueur d'onde (marche magenta). La variation du champ est nettement plus importante si les diffuseurs supplémentaires y contribuent de façon cohérente. C'est ce qui peut permettre de discriminer des grandes avalanches locales d'une addition de petites avalanches distribuées.

Ces considérations montrent que la capacité à détecter des avalanches avec le speckle dépend de la taille des avalanches par rapport à celle de la zone éclairée, et, également, par rapport à la longueur d'onde. Pour détecter une avalanche de taille donnée, il faut sonder un volume qui ne soit pas trop grand devant cette taille. Cette situation est très différente de la diffusion par des fluctuations temporelles d'intensité. Dans ce cas, tous les diffuseurs bougent et le signal de décorrélation ne dépend pas de la taille du volume sondé (à

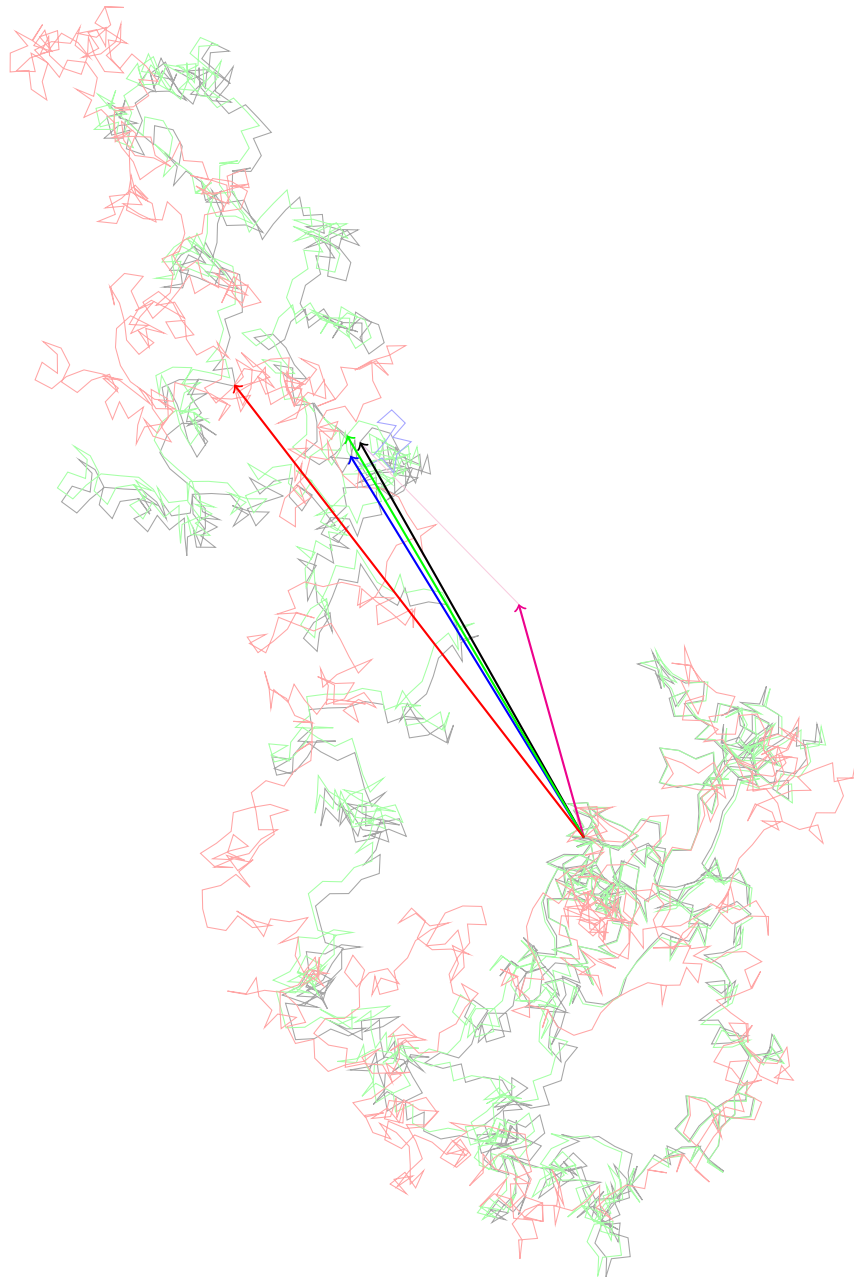


FIGURE 4.2 – Sensibilité du champ diffusé au mouvement et à l'addition de diffuseurs : les segments sont tous de longueur égale, seul l'angle entre segments est aléatoire. En vert, on a perturbé la séquences des angles de la marche noire de $\pm 2.5^\circ$, et en rouge de $\pm 25^\circ$. En bleu, on a ajouté 1% de diffuseurs non corrélés entre eux aux diffuseurs déjà présents, alors qu'en magenta, les diffuseurs ajoutés en nombre identique sont corrélés.

condition que l'on reste à l'intérieur d'une tache de speckle).

Il faut noter que, même si on n'arrive pas à satisfaire cette contrainte, il reste intéressant de tenter cette expérience dans la mesure où on ne peut exclure que les avalanches s'accompagnent également d'une redistribution de la matière. En effet, les simulations effectuées par Kierlik et coll. [54] pour un aérogel en contact avec un réservoir de matière de taille finie (ce qui est le cas dans nos expériences) montrent de telles réorganisations.

Enfin, on s'attend à pouvoir isoler une avalanche d'autant plus facilement que sa contribution au signal n'est pas noyée dans un grand nombre d'avalanches. Il faut donc que l'intervalle de temps entre deux figures de speckle ne soit pas trop grand devant celui séparant deux avalanches dans le volume considéré, fixé par la masse condensée dans une avalanche et par le débit d'hélium. Dans les expériences décrites dans ce chapitre, nous avons en général fixé l'intervalle de temps entre images à 10 s, pour un débit remplissant tout l'échantillon en une quinzaine d'heures ($\approx 50\,000$ s). Pour une condensation continue, la fraction condensée entre images dans le volume de détection est alors de l'ordre de $2 \cdot 10^{-4}$. Pour fixer les idées, pour un volume de détection de $(50\,\mu\text{m})^3$, une telle fraction correspond à une avalanche unique d'environ $3\,\mu\text{m}$ de diamètre³. Pour améliorer le seuil de détection, nous avons ponctuellement diminué le débit d'un facteur 3 et utilisé une période d'acquisition de 1 s. La quantité condensée entre images correspond cette fois à une avalanche d'environ $4\,\mu\text{m}$ de diamètre dans un volume de $(200\,\mu\text{m})^3$, ce qui correspond à nos conditions expérimentales⁴.

Cette cadence d'acquisition nous permet d'enregistrer directement les figures de speckle avec une caméra CCD ordinaire plutôt qu'avec un photodétecteur. C'est heureux car, contrairement à une expérience d'opalescence où on peut mesurer, en moyennant sur le temps, une fonction d'autocorrélation à partir d'une seule tache de speckle, nous ne sommes pas dans un cas stationnaire ergodique. La distribution de taille des avalanches doit en effet évoluer en fonction de la fraction condensée. Ainsi, nous devons effectuer une moyenne sur plusieurs taches de speckle.

3. Rappelons que la longueur de corrélation de la silice dans B102 est d'environ 20 nm [42].

4. Les avalanches observées par Lilly et coll. [25, 45] dans un matériau bien différent du notre, constitué de pores quasi-cylindriques de 200 nm de diamètre et de $10\,\mu\text{m}$ de long, sont de l'ordre de $(30\,\mu\text{m})^3$ à $(300\,\mu\text{m})^3$. Des avalanches de cette taille seraient probablement détectables avec notre technique.

4.2 Localité du speckle

Au chapitre précédent, nous avons vu que notre échantillon n'est pas homogène (cf. § 3.2.2 (p. 54)). La distribution en taille des avalanches, autour d'une pression donnée, doit donc dépendre de la région observée. Inversement, pour une région observée de petite taille, la distribution des avalanches va dépendre de la pression, et on s'attend à ce que, au dessus de T^* , les avalanches aient une taille maximale à la pression où la pente de l'isotherme locale est maximale. Pour interpréter les expériences, il est alors nécessaire de pouvoir corrélérer les éventuelles avalanches détectées à l'avancement du processus de condensation, tel qu'observé sur les images morphologiques. Ceci impose de savoir situer, à tout instant, la zone observée en speckle sur les images de morphologie de la phase blanche. Afin d'éviter toute ambiguïté nous utiliserons le terme d'*image* pour désigner les prises de vue de la phase blanche, alors que nous préférons le terme de *figures* pour désigner les mesures de speckle.

Nous décrivons dans les paragraphes suivants le montage optique qui nous a permis de sélectionner une zone d'intérêt et de savoir où celle-ci se situe dans l'échantillon.

4.2.1 Sélection spatiale

Pour isoler une zone de l'espace, nous commençons par éclairer l'aérogel avec un faisceau focalisé — plutôt qu'avec une nappe — pour limiter la taille de la zone éclairée.

Nous imageons ensuite l'échantillon grâce à la lentille « relais » de la figure 4.3. La lentille est placée de telle manière que le grossissement soit de 1 (montage $2f-2f$). Sur l'image ainsi formée, nous sélectionnons une zone avec un diaphragme à iris ou une fente verticale de largeur réglable. La lumière qui passe à l'ouest du diaphragme est alors celle diffusée par la région de l'aérogel conjuguée au diaphragme par la lentille relais.

On met la caméra « Speckle » au point à l'infini. Chaque pixel de cette caméra correspond à une direction de propagation, donc à un vecteur d'onde diffusé⁵. On observe alors des figures de speckle comme celles de la figure 4.4. Comme on s'y attend, la taille des taches de speckle dépend à la fois de la largeur du faisceau, et de la taille du diaphragme.

L'extension du champ de speckle est limitée par les angles extrêmes pouvant rentrer dans la caméra. Pour maximiser ce champ, donc la statistique sur

5. *Stricto sensu*, ce montage ne réalise pas une image du speckle à l'infini de l'échantillon, mais à une distance f , où f est la longueur focale de la lentille relais. Mais, comme $f = 15$ cm est très supérieure à la taille transverse de l'échantillon observé ($\ll 1$ mm), cette image est quasiment à l'infini.

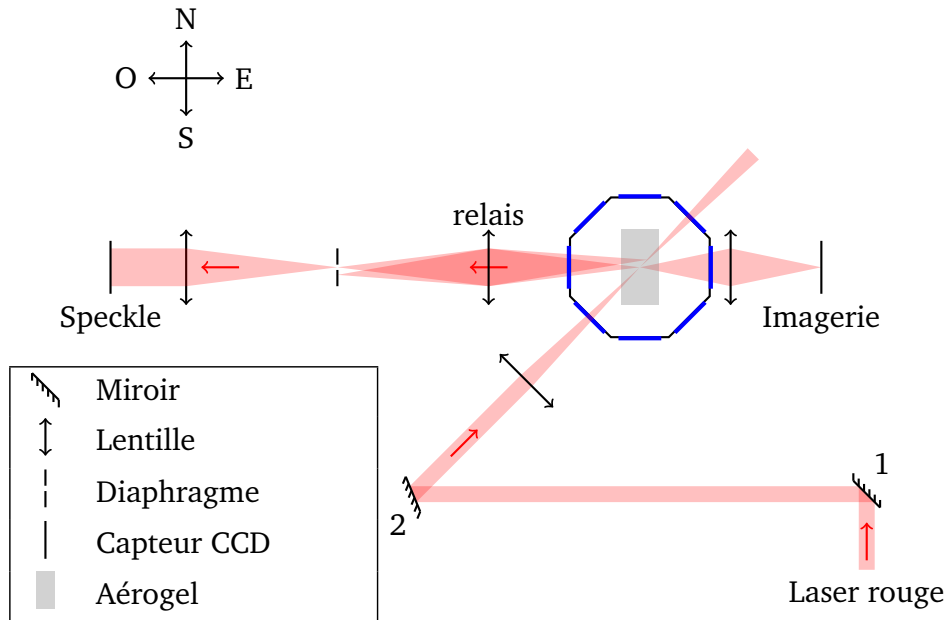


FIGURE 4.3 – Montage optique de détection speckle.

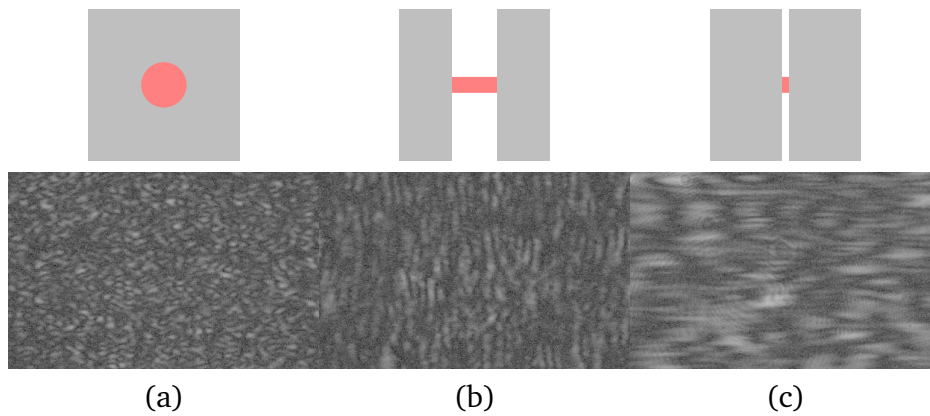


FIGURE 4.4 – La figure de speckle dépend à la fois de la taille du faisceau et de la taille du diaphragme. (a) Diaphragme circulaire entièrement éclairé : les taches sont circulaires. – (b) Faisceau focalisé et fente large : les taches sont allongées verticalement. – (c) faisceau focalisé et fente étroite : les taches sont allongées dans les deux directions. Les schémas du dessus représentent ce que verrait la caméra « Speckle » si elle était au point sur le diaphragme.

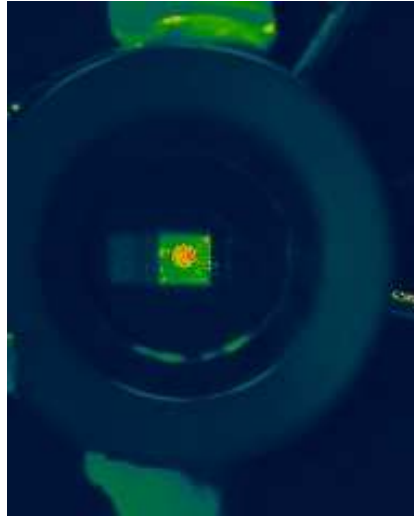


FIGURE 4.5 – Superposition d’une image avec le diaphragme ouvert avec une image diaphragme fermé afin de contrôler la partie de l’échantillon mesurée par le speckle. Sur cette image, le diaphragme sélectionne plus d’un tiers de l’échantillon en largeur.

les taches de speckle, il faut approcher la caméra du diaphragme et ouvrir le diaphragme *de la caméra* au maximum. Dans ces conditions, le champ observable n’est limité que par les fenêtres du cryostat et est d’environ 15° .

4.2.2 Contrôle de la région observée

On souhaite corréler l’évolution des figures de speckle à la morphologie observée par la caméra « Imagerie ». Il faut donc pouvoir reporter la position et la taille de la zone sélectionnée par le diaphragme sur les images. Dans ce but, avant d’acquérir les figures de speckle, on peut mettre au point la caméra « Speckle » dans le plan du diaphragme, et prendre des images diaphragme ouvert et fermé pour voir où celui-ci se conjugue sur l’échantillon. On peut ensuite reporter sa position sur les images de la caméra « Imagerie ». Cette méthode a été employée dans les premières expériences réalisées (fig. 4.5). Elle présente l’inconvénient de ne pouvoir vérifier en temps réel que le diaphragme est toujours à sa position déterminée initialement, ce qui prête à tous les doutes lorsqu’on observe des signaux difficiles à interpréter.

Par ailleurs, pour corréler le signal speckle à la morphologie observée, on utilisait une nappe pour illuminer l’aérogel dans les premières expériences de speckle, la sélection spatiale étant assurée par un diaphragme. Nous avons souhaité travailler avec un faisceau fin pour augmenter le flux disponible et ré-

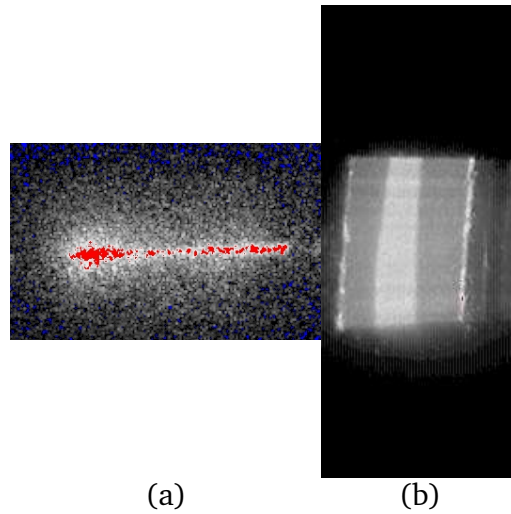


FIGURE 4.6 – (a) Il est difficile de distinguer la frontière de la phase blanche sur les images du faisceau. – (b) Visualisation de la phase blanche avec le FSM.

duire le bruit sur la CCD. Cependant, lorsqu'on éclaire avec un faisceau fin, il est difficile de situer sur les images la frontière de la phase blanche, comme le montre la figure 4.6 (a). Pour corrélérer le speckle à la morphologie, il faut alors réaliser une seconde isotherme identique, en intercalant la lentille cylindrique sur le faisceau incident pour réaliser une nappe. Il n'est alors pas évident de positionner la lentille cylindrique de telle sorte qu'elle ne dévie pas latéralement le faisceau initial, afin que la nappe formée contienne exactement ce faisceau.

Pour résoudre ce dernier problème, j'ai remplacé le miroir « 1 » à l'entrée du cryostat par un miroir commandable (Newport FSM-300, *Fast Steering Mirror*). On le fait osciller de haut en bas autour de sa position médiane de façon à ce que le faisceau balaye l'échantillon perpendiculairement au plan de la figure 4.3. Compte tenu de la bande passante du FSM (de l'ordre de 150 Hz), nous utilisons une fréquence d'environ 10 Hz pour garantir un balayage triangulaire du faisceau. En utilisant un temps d'intégration de la caméra « Image-rie » égal à un nombre entier de demi-périodes, on obtient alors un éclairage uniforme des images (cf. fig. 4.6 (b)). Cette méthode garantit que les images balayées contiennent le faisceau utilisé pour les figures de speckle.

Le mode balayage est cependant incompatible avec l'observation du speckle car les figures de speckle se brouillent lorsqu'on fait osciller le faisceau (en outre, on réduit dramatiquement le flux utile). Cette méthode impose de réaliser deux isothermes, une en mode nappe et une en mode faisceau, ou de contrôler par programme l'allumage du FSM pour alterner des images de speckle et des images morphologiques.

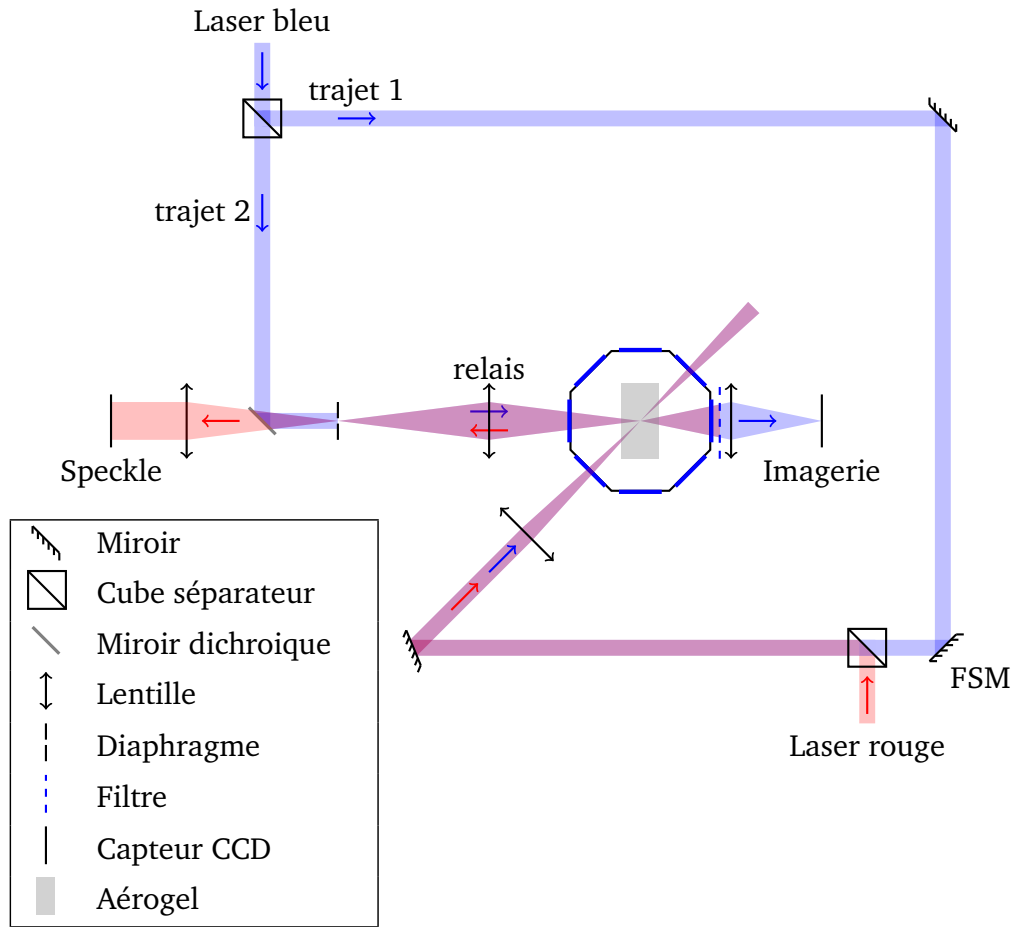


FIGURE 4.7 – Montage optique de détection speckle. Le speckle est produit par le faisceau rouge, le faisceau bleu sert à visualiser la position de la phase blanche et celle du diaphragme.

La solution plus simple que nous avons retenue est d'utiliser deux faisceaux de longueurs d'onde différentes pour la visualisation et l'observation du speckle. Le montage de la figure 4.7 nous permet ainsi d'observer simultanément les figures de speckle, la forme de la phase blanche et la zone visée par le diaphragme. Dans ce montage, le faisceau rouge est focalisé et produit les figures de speckle. Un second faisceau parallèle, issu d'un laser bleu, visualise la position de la phase blanche par rapport à la zone sélectionnée par le diaphragme.

Dans une première étape, on superpose avec soin la partie du faisceau bleu empruntant le « trajet 1 » avec le faisceau rouge (en faisant coïncider leurs images sur la caméra « Imagerie »). On allume ensuite le FSM pour réaliser une nappe bleue contenant le faisceau rouge. La figure 4.8 (a) montre une

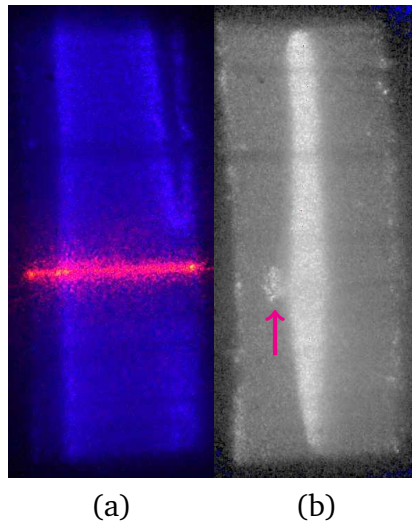


FIGURE 4.8 – Images prises par la caméra « Imagerie » pour deux remplissages différents. (a) Superposition de la nappe bleue et du faisceau rouge. (b) Canal bleu de la caméra montrant la position relative de la phase blanche et du diaphragme (ce dernier est marqué par la flèche magenta à gauche de la phase blanche). Dans cette dernière image, le faisceau rouge a été filtré par le filtre réjecteur de bande à 633 nm.

image de la superposition de la nappe bleue et du faisceau rouge prise par la caméra « Imagerie ». On place finalement devant la caméra « Imagerie » un filtre réjecteur de bande autour de 633 nm pour obtenir des images comme celles de la figure 4.8 (b).

Le laser bleu permet également de connaître en permanence la position du diaphragme. Pour cela, on dérive une partie de son faisceau pour illuminer le diaphragme, et en former une image sur l'échantillon à travers la lentille « relais ». La caméra « Imagerie » visualise donc la superposition de la nappe et du diaphragme (cf. fig. 4.8 (b)).

A cause de la rétrodiffusion de la lumière bleue par les différents éléments optiques et de l'imperfection du miroir dichroïque utilisé pour injecter le faisceau bleu sur l'axe O-E, un peu de lumière bleue est renvoyé vers la caméra « Speckle », ce qui bruite les figures de speckle. Pour l'éviter, on place un filtre interférentiel devant la caméra « Speckle ».

4.2.3 Test de la localité

Le montage réalisé nous a permis de vérifier la réalité de la sélection opérée. Nous nous sommes placés à $T = 4.6\text{ K}$, c'est-à-dire dans le domaine de tem-

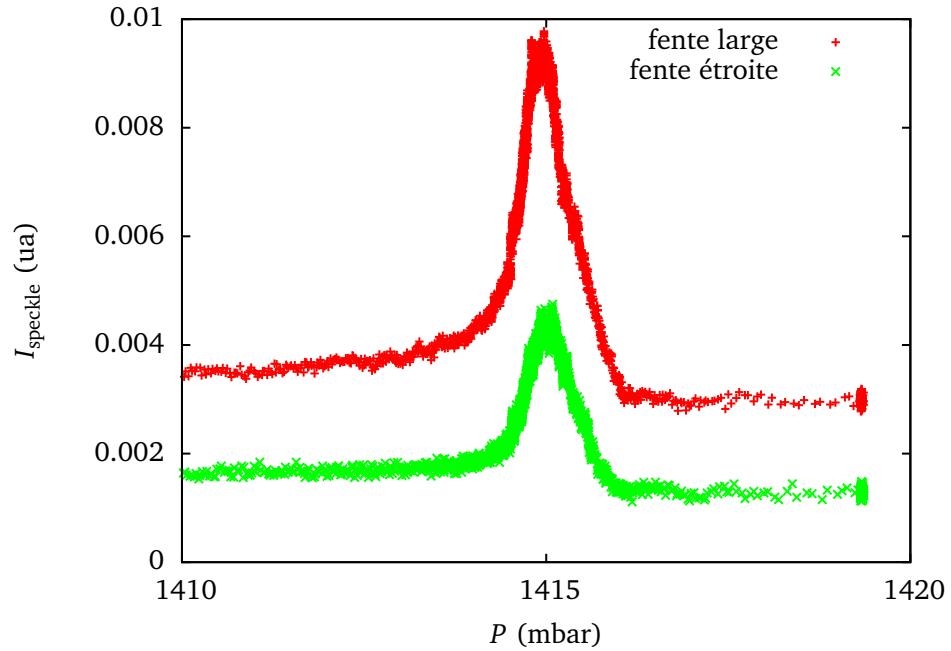


FIGURE 4.9 – Intensité intégrée sur une figure de speckle pour deux largeurs de fente différentes.

pérature où la condensation est abrupte pour B102, et avons mesuré I_{speckle} , l'intensité moyennée sur toute la figure de speckle, au cours de la condensation. La figure 4.9 montre la dépendance en pression de cette quantité, pour deux remplissages successifs, effectués pour un faisceau focalisé et deux largeurs de fente différentes (0.2 et 0.26 mm). Comme on s'y attend, le signal enregistré avec une fente large est bien supérieur à celui enregistré pour une fente étroite. Les deux signaux ont un comportement similaire et tombent à 0 au moment où, sur les images morphologiques, la frontière de la phase blanche traverse l'image du diaphragme.

La transition est élargie par rapport aux expériences du chapitre 3, où, à 4.6 K, l'intensité chutait brutalement. Cet élargissement résulte du fait que la largeur de la fente est supérieure à celle d'un pixel de la caméra d'imagerie, et de la moins bonne focalisation du faisceau dans les expériences de speckle⁶. À cette différence près, cette expérience montre que notre montage remplit son objectif.

6. Dans les expériences de speckle, le faisceau issu du laser He-Ne est élargi par un télescope de grandissement 10 avant d'être focalisé par une lentille de focale 300 mm. Au chapitre 3, un second télescope de grandissement 5 était intercalé entre le premier télescope et la lentille de focalisation pour diminuer la divergence et améliorer la focalisation.

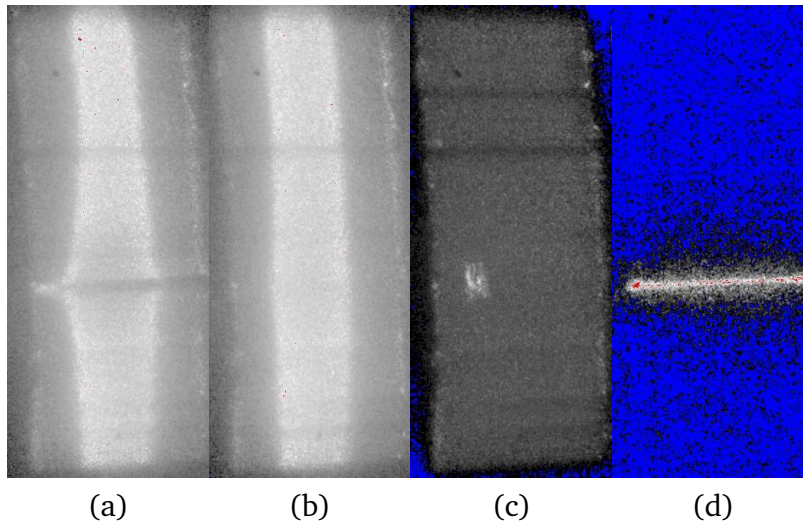


FIGURE 4.10 – (a) Effet d'un faisceau rouge trop intense observé avec une nappe bleue (un filtre coupe complètement le laser rouge). – (b) Le faisceau rouge a été atténué 5 fois par rapport à l'image (a). – (c) Position du diaphragme rectangulaire. – (d) Faisceau rouge. Remarque : les niveaux de gris de ces images sont codés sur 256 niveaux (8 bits), la caméra enregistre sur 65 536 niveaux (16 bits). Il faut donc choisir quels niveaux afficher, d'où la couleur bleue (respectivement rouge) qui indique les niveaux inférieurs (respectivement supérieurs) au minimum (respectivement maximum) de l'échelle d'affichage.

4.2.4 Choix de l'intensité du faisceau

Notre montage nous a aussi permis de déterminer l'intensité maximale admissible pour le faisceau focalisé.

Plus la fente est étroite, plus la quantité de lumière qui arrive dans la caméra « Speckle » est faible et plus le bruit est important. Nous avons travaillé avec les valeurs maximales admissibles pour le temps de pose et le gain de notre caméra. Le seul paramètre variable est alors l'intensité incidente. Elle est limitée par la contrainte de ne pas chauffer localement l'aérogel. Nous avons pu déterminer expérimentalement la puissance maximale admissible pour le faisceau localisé en étudiant comment le faisceau focalisé perturbe la condensation, telle qu'observée simultanément avec la nappe bleue. La figure 4.10 montre ainsi que la forme de la phase blanche est perturbée si on utilise l'intensité maximale (évaluée à $600 \mu\text{W}$ au niveau de la cellule), mais pas si on atténue l'intensité incidente par un facteur 5. Pour l'intensité maximale, la phase blanche est étirée le long du faisceau, ce qui implique que la condensation est localement en retard. Cet effet est compatible avec un chauffage induit par l'absorption de la lumière par l'aérogel. La pression de vapeur saturante aug-

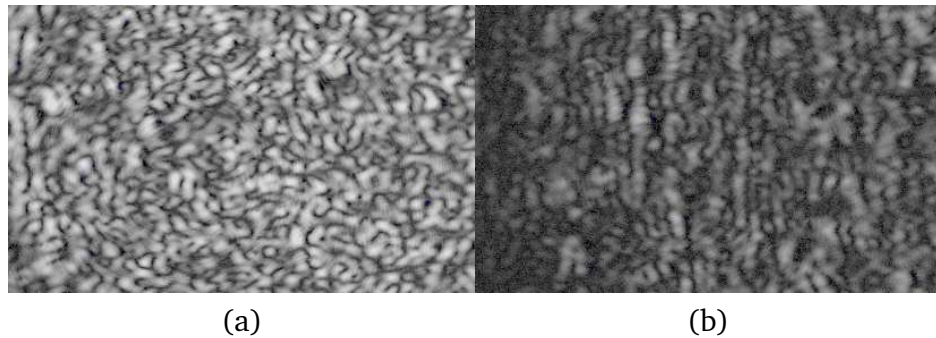


FIGURE 4.11 – Speckle enregistré au même instant que les images (a) et (b) de la figure 4.10.

mentant avec la température, la phase liquide, pour une pression donnée, est défavorisée au voisinage du faisceau.

On peut évaluer grossièrement l'élévation de température dans le faisceau. En effet, sur l'axe du faisceau, la position de la phase blanche correspond à celle obtenue en l'absence de faisceau pour une pression environ $100\text{ }\mu\text{bar}$ plus faible. Ceci correspond à une différence de température de l'ordre de 100 à $200\text{ }\mu\text{K}$ au plus. C'est négligeable à l'échelle de la distance à T^* , ce qui implique que la statistique des avalanches n'est sans doute pas perturbée. Par contre, la déformation de la frontière de la phase blanche provoque un gradient d'indice moyen qui disperse le faisceau bleu, comme le montre la figure 4.10 (a). Cette situation n'est probablement pas souhaitable. Pour le futur, il sera prudent de se limiter à une intensité entre 2 et 5 fois plus faible que l'intensité maximale.

La figure 4.11 montre les images de speckle pour les situations avec faisceau intense et atténué. On remarque que l'image enregistrée avec le faisceau le moins intense (fig. 4.11 (b)) a une structure verticale (les taches de *speckle* ont tendance à être allongées verticalement). Cette structure résulte de la forme de la région éclairée, le faisceau étant moins large que la fente (fig. 4.10 (c) et (d)). L'image enregistrée avec le faisceau le plus intense ne montre pas cet effet (fig. 4.11 (a)), sans doute à cause de l'étalement vertical du faisceau incident).

4.2.5 Stabilité du speckle

Un grand effort a été entrepris pour améliorer la stabilité des figures de speckle en l'absence de condensation, de façon à assurer que les événements sur les images de speckle proviennent non pas de causes extérieures mais bien de la physique que nous souhaitons mesurer.

Nous utilisons la corrélation comme outil pour qualifier la stabilité des figures. En changeant différents paramètres, nous regardons comment les fi-

gures de speckle se décorrèlent avec le temps.

Sans même utiliser cet outil, on peut déjà remarquer que la figure de speckle est très sensible aux vibrations. Il suffit de toquer sur la table ou sur le cryostat pour voir la figure de speckle changer brutalement. Ceci résulte du mouvement de l'aérogel (qui n'est pas rigidement fixé dans sa cellule) par rapport au faisceau. La table optique est donc suspendue pour filtrer un maximum de vibrations transmises par le sol⁷.

Par ailleurs, la pièce est régulée en température pour différentes raisons (contrôle de la quantité de matière dans les capillaires à l'ambiante (§ 2.3.2) et électronique de mesure sensible aux variations de température (§ 2.2.2)). La régulation en température est assurée par un groupe brassant de l'air chaud ou froid selon le mode choisi. Il faut isoler les trajets optiques de ces courants d'air, car, expérimentalement, ils perturbent la figure de speckle. L'interprétation probable est que les fluctuations résultantes de l'indice de l'air dévient légèrement le faisceau incident lors de son trajet dans l'air, ce qui change la région observée dans l'aérogel. La stabilité est en effet d'autant moins bonne que le faisceau est focalisé. Pour éviter ce problème, nous avons entouré au maximum les trajets optiques de tubes en carton⁸ de faible diamètre (quelques cm).

Avec ce montage, nous obtenons une très bonne stabilité sur plusieurs heures lorsque le cryostat est chaud. La situation est moins favorable en fonctionnement : les changements de niveau des liquides cryogéniques et/ou la circulation de gaz semblent produire des événements discrets de décorrélation. Par ailleurs, les transferts d'azote et d'hélium que nous devons effectuer toutes les 48 heures provoquent un déplacement de la cellule facilement visible avec la caméra « Imagerie ». Les expériences utilisant la corrélation doivent donc être effectuées entre deux transferts. Ces événements sont cependant assez rares pour ne pas perturber systématiquement les mesures.

Le dernier facteur limitant la corrélation d'image à image en l'absence de condensation est le bruit de la caméra « Speckle ». Cette corrélation dépend alors de l'intensité lumineuse mesurée. Pour quantifier le bruit induit sur la corrélation pour chaque expérience particulière, nous avons régulièrement effectué des pauses de condensation lors de nos expériences.

7. Et on évite de rentrer dans la salle de manip durant les expériences !

8. De façon surprenante, protéger la table optique par un toit de dalles de styrofoam se révèle nettement moins performant.

4.3 À la recherche des avalanches

Le dispositif décrit dans la section précédente a été conçu de façon itérative pour répondre aux interrogations suscitées par des tentatives infructueuses de détection d'avalanches. La version finale, qui date de l'été 2013, a surtout été utilisée pour étudier le phénomène de mémoire du point de demi-tour (RPM), décrit au chapitre suivant. Dans cette partie, nous faisons un point sur ce que nos expériences nous ont permis d'apprendre en matière de sensibilité du speckle à la condensation.

4.3.1 Fonction de corrélation

L'analyse de l'évolution des images de speckle repose sur la fonction de corrélation entre images. Soient deux images $A = [a_i]$ et $B = [b_i]$ de N pixels chacune, on définit la fonction de corrélation de ces deux images C_{AB} par :

$$C_{AB} = \frac{\sum_i a_i b_i - \frac{1}{N} \sum_i a_i \sum_i b_i}{\sqrt{\left(\sum_i a_i^2 - \frac{1}{N} \left(\sum_i a_i\right)^2\right) \left(\sum_i b_i^2 - \frac{1}{N} \left(\sum_i b_i\right)^2\right)}} \quad (4.5)$$

Si $C \neq 1$, c'est que la configuration du fluide a changé. Inversement, si $C = 1$ et si la figure contient suffisamment de taches de speckle, il est vraisemblable que la configuration du fluide est identique à une échelle de l'ordre de la longueur d'onde.

Lorsqu'on applique cette fonction à deux images A et $B = \lambda \cdot A$ homothétiques l'une de l'autre, $C_{AB} = \text{sgn}(\lambda)$. En particulier, lorsque les deux images sont identiques ($\lambda = 1$), $C_{AA} = 1$, et lorsque les deux images sont le négatif l'une de l'autre ($\lambda = -1$), $C_{A\bar{A}} = -1$. Cette propriété est intéressante, car elle implique qu'une fluctuation de l'intensité laser incidente affecte l'intensité diffusée, mais pas la corrélation entre images. La fonction de corrélation permet ainsi de détecter des variations de configuration dont la contribution à l'intensité diffusée serait noyée dans les fluctuations d'intensité du laser.

Nous utiliserons C_{AB} pour quantifier dans ce chapitre les différences entre configurations, et dans le suivant la mémoire du point de demi-tour.

4.3.2 Sensibilité du speckle à la condensation d'hélium

Pour illustrer la sensibilité du speckle à la condensation d'hélium, nous nous sommes placés à une température de 5.0 K, nettement supérieure à T^* . Dans ces conditions, les images montrent que la condensation se fait de façon relativement uniforme pour des fractions globales inférieures à 60%. Ceci nous

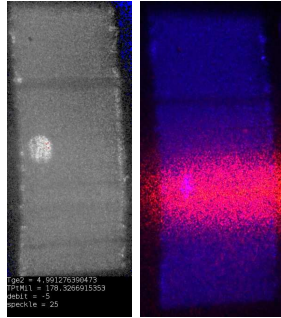


FIGURE 4.12 – Image prise avec la caméra « Imagerie » de position et taille du diaphragme et du faisceau dans l’aérogel pour l’expérience de speckle à 5.0 K.

permet d’avoir une idée de la fraction dans la région imagée. Pour cette expérience, nous avons utilisé un diaphragme large dont la position et la taille sont visibles sur la figure 4.12. Le faisceau est également élargi pour tester une zone dont la profondeur est comparable au diamètre du diaphragme. Le volume de la zone sondée est alors de l’ordre d’une fraction de mm^3 . Une telle configuration ne permet pas d’espérer détecter des avalanches individuelles, mais de tester la sensibilité de la fonction de corrélation à la fraction locale condensée.

Sur la figure 4.13, la courbe rouge représente le signal optique intégré sur l’ensemble des taches de speckle. Chacune des autres courbes représente la fonction de corrélation entre une image donnée (celle correspondant au maximum de corrélation) et les autres images.

On peut dans un premier temps remarquer qu’une image n’est parfaitement corrélée qu’à elle-même. La corrélation avec les figures de speckle immédiatement antérieure ou postérieure est inférieure à 1, à cause du bruit de la caméra. Au cours du remplissage, l’intensité globale des images (I_{speckle}) croît et le rapport signal sur bruit des images s’améliore, ce qui augmente la corrélation d’une image avec celles immédiatement voisines.

On peut ensuite remarquer que le speckle évolue même au début de la condensation, dans une région où l’intensité globale, elle, ne bouge pas (entre 0.5 et 4 h). Ce résultat, joint au fait que le speckle n’évolue pas si on ne condense pas, démontre que le speckle est plus sensible à la condensation que ne l’est l’intensité moyenne. Il implique au minimum que la condensation affecte la distribution de fluide dans la zone sondée.

Par ailleurs, l’allure des fonctions de corrélations n’évolue pas de façon notable avec le remplissage. Si, sans surprise, on ne détecte aucun signal brusque provenant d’une avalanche, on décorrèle entièrement sur des fractions de l’ordre du %, indépendamment de la fraction moyenne déjà condensée.

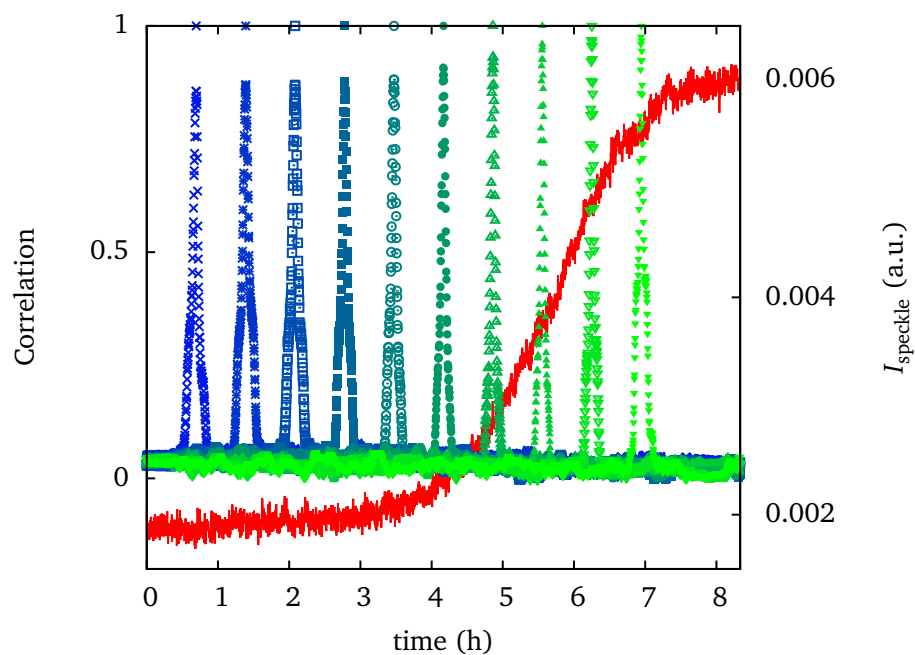


FIGURE 4.13 – Décorrélation du speckle et signal optique au cours d’une isotherme à $T = 5.0$ K (l’isotherme n’est pas terminée). À cette température, le remplissage complet de l’aérogel se fait sur environ 10 heures pour un débit de 0.3 ccTPN/min. 1 heure correspond donc à environ 10% de fraction condensée. La corrélation d’une image avec la précédente ou la suivante est d’autant meilleure que le signal optique est important (donc que le rapport signal sur bruit des figures est grand), d’où l’amélioration de celle-ci au cours de l’isotherme.

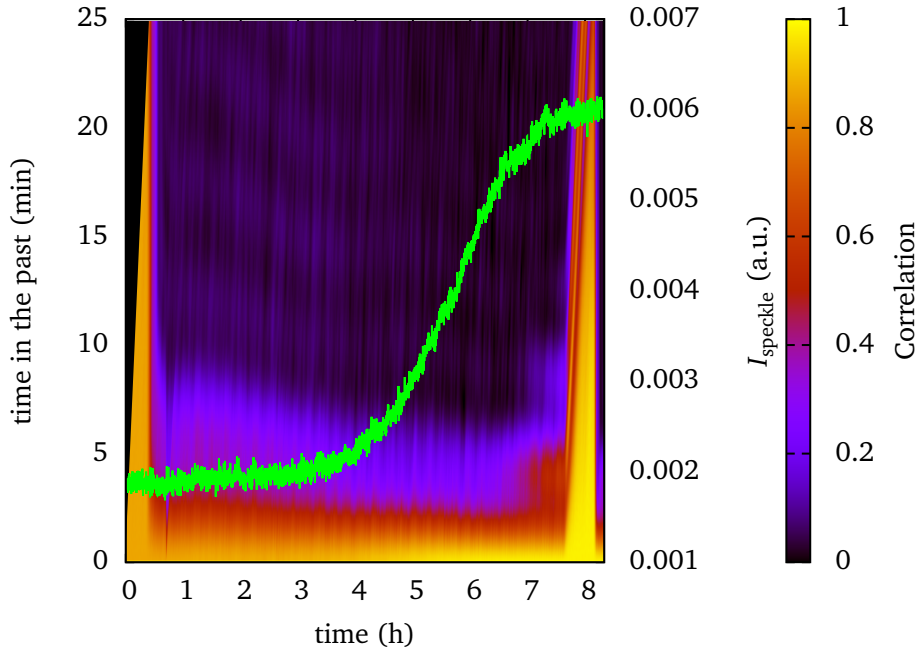


FIGURE 4.14 – Représentation bidimensionnelle de la décorrélation du speckle et signal optique (courbe verte) au cours d’une isotherme à $T = 5.0\text{K}$ (l’isotherme n’est pas terminée). Sur cette figure l’axe horizontal représente le temps. L’axe vertical représente le décalage temporel par rapport à l’axe horizontal. Les deux traînées verticales jaunes correspondent aux moments où le débit d’hélium est nul. On vérifie bien que la corrélation reste proche pour deux images prises au cours de la même pause.

Représentation bidimensionnelle

L’inconvénient de la figure 4.13 est qu’elle ne permet pas de suivre continûment la vitesse de décorrélation. Pour cela, nous introduisons la représentation bidimensionnelle de la figure 4.14. Sur cette figure, le temps au cours de l’expérience est porté en abscisse, et le temps dans le passé en ordonné. Pour chaque point de coordonnées $(t, \Delta t)$, on représente ainsi en niveau de couleur la corrélation de l’image prise au temps t avec l’image prise au temps $t - \Delta t$. En suivant une ligne verticale ascendante, on suit donc l’évolution de la corrélation de l’image à l’instant t avec les images précédentes.

Cette représentation permet de confirmer à tout instant le résultat de la figure 4.13 : la condensation décorrèle rapidement le speckle. La corrélation chute à moins de 20% sur un intervalle de 5 à 10 minutes (soit 1 à 2% en fraction). La légère inclinaison des courbes iso-couleur indique que le taux de décorrélation augmente légèrement au cours du remplissage.

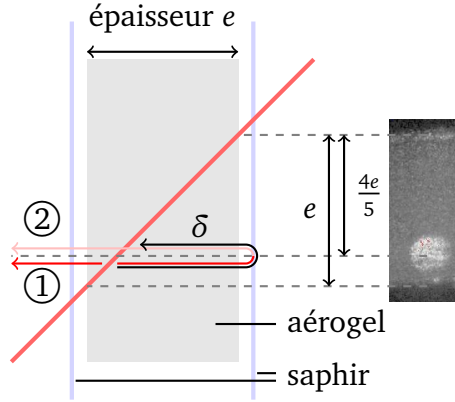


FIGURE 4.15 – Interférence des deux figures de speckle. Le trajet 1 correspond à la lumière diffusée à 135° de la direction incidente, le trajet 2 à la lumière diffusée à 45° puis réfléchi par la vitre en saphir.

Oscillations de corrélation

Un zoom sur la ligne de base de la figure 4.13 révèle la présence d'oscillations dans la fonction de corrélation avec une période de l'ordre de 5 minutes. Ces oscillations sont également discernables dans la partie violette de la figure 4.14. Leur présence suggère que la figure de speckle serait l'addition de deux figures de speckle, déphasées d'une quantité rapidement variable avec le remplissage. Il nous semble vraisemblable que ces deux figures proviennent, d'une part, du champ speckle directement diffusé à 135° , d'autre part du champ diffusé à 45° et réfléchi à 135° par la fenêtre en saphir de la cellule, comme illustré par la figure 4.15. Le second trajet est globalement déphasé par rapport au premier par le passage dans l'aérogel et l'hélium qu'il contient. Au cours du remplissage, l'indice optique moyen de la région traversée augmente, ce qui augmente le déphasage entre les contributions. L'estimation quantitative de cet effet permet de reproduire la période observée des oscillations.

La différence de trajet optique δ entre les deux chemins vaut

$$\delta = 2 \frac{4e}{5} \cdot n_{\text{moyen}}, \quad (4.6)$$

où n_{moyen} est l'indice moyen sur δ . Celui-ci passe de n_G (gaz) à n_L (liquide) au cours de l'isotherme. Comme il est proche de 1, l'indice de l'hélium varie linéairement avec la densité

$$n = \sqrt{1 + \frac{\rho}{\rho_L(T_0)}(n_{T_0}^2 - 1)} \quad (4.7)$$

$$\sim 1 + \frac{\rho}{\rho_L(T_0)}(n_{T_0} - 1). \quad (4.8)$$

Entre le début et la fin de l'isotherme, la différence de trajet optique entre les deux chemins est modifiée de

$$\delta_{\max} - \delta_{\min} = \frac{8e}{5} \cdot (n_L - n_G) \quad (4.9)$$

$$= \frac{8e}{5} \cdot \frac{(\rho_L - \rho_G)}{\rho_L(T_0)} (n_{T_0} - 1) \quad (4.10)$$

sur un intervalle de temps

$$\Delta t = \frac{V \cdot (\rho_L - \rho_G)}{\dot{m}}, \quad (4.11)$$

où \dot{m} est le débit massique et V le volume libre de l'aérogel. On peut donc calculer la période temporelle moyenne τ des oscillations au cours de l'isotherme

$$\tau = \frac{5\lambda V \rho_L(T_0)}{8\dot{m} e \cdot (n_{T_0} - 1)} \quad (4.12)$$

La période des battements dépend uniquement du débit et de la position du diaphragme. Dans ce cas, le débit vaut 0.3 ccTPN/min et la période vaut 5 minutes⁹. Cette durée est en accord avec les observations, ce qui confirme notre interprétation.

La détection d'oscillations montre alors que les images de speckle à 135° et à 45° restent partiellement corrélées sur des durées très supérieures à 5 minutes. Nous pensons que ceci résulte de la contribution de la silice au signal diffusé. Ce résultat est important car il implique que la silice n'est pas significativement affectée par le processus de condensation. A l'échelle de nos mesures, les effets de déformation élastique rapportés par Herman et coll. [39] ne semblent pas détectables.

Analyse de la décorrélation

Les effets d'oscillation ne peuvent expliquer à eux seuls la chute rapide de corrélation. Si les diffuseurs n'évoluaient pas dans la région observée, la corrélation oscillerait, mais sans décroître à zéro. L'observation d'une décorrélation irréversible quand la fraction augmente ou diminue implique qu'au moins un des deux champs speckle (probablement les deux !) varie sur l'échelle de temps observée.

En l'état actuel de notre compréhension, ce résultat semble contradictoire avec l'hypothèse que la condensation se ferait sans redistribution de matière à

9. $n_{T_0} = 1.0243$ à $T_0 = 4.2\text{K}$, $\rho_L(4.2\text{K}) = 125\text{ g/L}$, $\lambda = 633\text{ nm}$, $e = 4\text{ mm}$, $V \simeq 0.54\text{ cm}^3$ (en tenant compte des 5% du volume occupés par la silice).

l'échelle microscopique. En effet, si on se réfère à la figure 4.2, une variation de 1% de la fraction ne peut affecter notablement l'intensité d'une tache de speckle que si la matière est ajoutée de façon cohérente du point de vue optique. Or, pour la taille du volume sondé, 1% correspond à une échelle de longueur très supérieure à la longueur d'onde, ce qui est contradictoire avec l'hypothèse d'une addition cohérente.

On peut se demander si la décorrélation rapide ne pourrait pas plutôt provenir d'une augmentation des effets de déphasage par diffusion multiple. Nous avons donc évalué le libre parcours moyen en mesurant l'intensité transmise à travers l'aérogel en train de se remplir. L'atténuation est inférieure à 20% en dessous d'une fraction condensée globale de 50%. On est donc essentiellement en régime de diffusion simple, et la diffusion multiple ne semble pas pouvoir expliquer la décorrélation rapide observée à 5 K.

4.3.3 Comportement à $T < T^*$

Nous avons comparé le comportement à 5 K à celui observé à $T < T^*$. Dans ce dernier cas, la condensation est hétérogène. La fraction locale est donc différente de la fraction globale mesurée, ce qui rend plus compliquée une interprétation de la décorrélation en termes de sensibilité du speckle à la fraction locale condensée.

Même si nous ne connaissons pas la fraction locale condensée, nous pouvons au moins assurer qu'elle soit relativement homogène en réduisant la taille de la zone observée par rapport à l'expérience à 5 K. Nous avons donc travaillé avec un faisceau focalisé d'une largeur à mi-hauteur de $110\mu\text{m}$. Comme diaphragme, nous avons utilisé la fente de largeur réglable en la fermant au maximum, tout en gardant un signal suffisant sur la caméra « Speckle »¹⁰. Sur les images, nous mesurons une largeur de $200\mu\text{m}$, et une hauteur de $500\mu\text{m}$ (nous limitons la hauteur avec deux morceaux de ruban adhésif). On peut voir la position relative du faisceau et du diaphragme sur la figure 4.16.

La figure 4.17 présente alors l'analyse de corrélation des figures de speckle pour une isotherme à 4.6 K. Cette figure a une structure beaucoup plus compliquée que son analogue à 5.0 K (cf. fig. 4.14).

On observe d'abord deux événements majeurs de décorrélation, à $t \simeq 3\text{ h}$ et à $t \simeq 7.5\text{ h}$. La comparaison aux images simultanément prises par la caméra « Imagerie » montre que la décorrélation autour de $t = 3\text{ h}$ correspond au moment où la frontière de la phase blanche se décolle du bord gauche de l'échantillon, qui est la face d'entrée du laser rouge. La figure 4.18 montre des

10. L'intensité du laser n'a pas été optimisée. Nous avons juste vérifié que le chauffage induit par le faisceau n'était pas visible sur les images de la caméra « Imagerie » (cf. fig. 4.10).

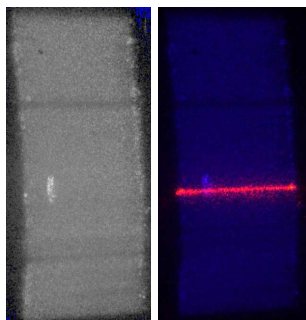


FIGURE 4.16 – Position du diaphragme et faisceau étroit pour l'isotherme à 4.6 K.

images du faisceau avant le décollement de la phase blanche, et au moment où celle-ci se décolle de la face d'entrée du laser. Si on image le faisceau, on constate qu'il est dévié par le dioptre incliné formé par l'interface liquide-phase blanche. Le changement de zone éclairée par le faisceau explique la forte décorrélation du speckle.

La décorrélation à $t = 7.5$ h survient au moment où l'intensité du speckle est maximale, c'est-à-dire au moment où la frontière de la phase blanche rentre dans la région observée par le speckle. Cet événement est beaucoup plus rapide que le précédent : on perd toute corrélation sur 3 images, soit 30 secondes. Cette durée est cependant supérieure à celle observée dans le cas d'un choc sur le cryostat, pour lequel la décorrélation est immédiate. Ceci suggère que cet événement pourrait avoir une origine différente de celle des événements aléatoires observés en l'absence d'hélium (§ 4.2.5). Son origine reste donc à élucider, même s'il faudrait une meilleure statistique pour affirmer qu'il est lié à la condensation de l'hélium ¹¹.

Pour $t < 3$ h, lorsque la phase blanche n'est pas encore décollée, on est dans une situation comparable à celle discutée à 5 K. Néanmoins, bien que le débit massique d'hélium soit le même que dans les deux expériences (0.3 ccTPN), la décorrélation est globalement plus lente à 4.6 K qu'à 5 K. C'est ce qui explique que les oscillations soient beaucoup plus visibles. Leur période est de l'ordre de 5 minutes comme à 5 K, en accord avec l'analyse du paragraphe précédent qui montre que cette période est indépendante de la température.

Dans la zone $3 \text{ h} < t < 7.5 \text{ h}$, entre les deux événements décorrélants, on s'attendrait à observer une décorrélation de plus en plus rapide avec le temps. En effet, dans le modèle théorique, la taille des avalanches à $T < T^*$, et donc la pente locale de l'isotherme, augmentent lorsqu'on se rapproche du potentiel chimique où se produit l'avalanche macroscopique [30]. Comme, expérimentalement, la pression varie presque linéairement avec le temps dans l'intervalle

11. cf. note 14

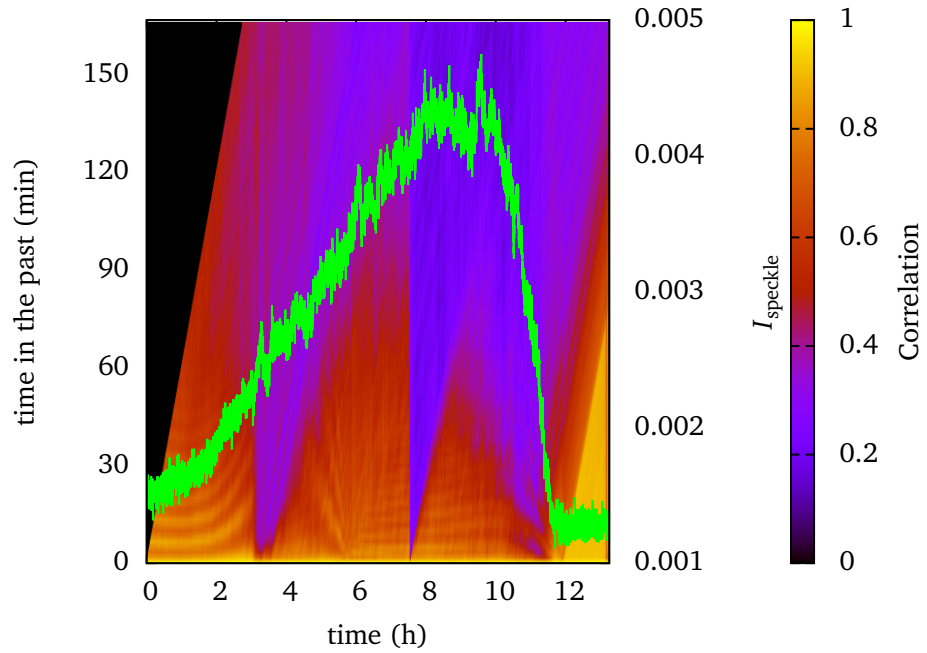
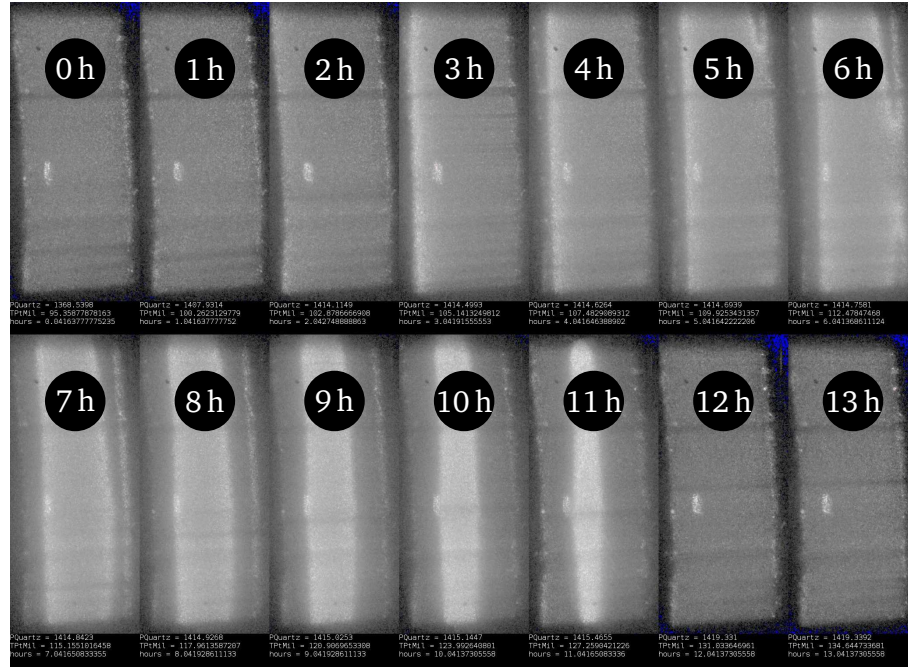


FIGURE 4.17 – Décorrélation du speckle et I_{speckle} au cours d'une isotherme à $T = 4.6\text{K}$. Largeur de la fente : $200\mu\text{m}$. Les images reproduites au-dessus montrent la position relative de la phase blanche et de la zone d'où les figures de speckle proviennent. On représente une image toutes les heures.

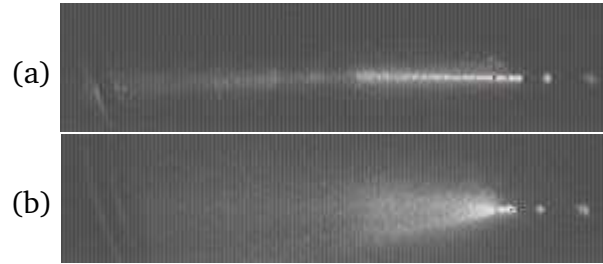


FIGURE 4.18 – Faisceau avant le décollement (a) et au cours du décollement de la phase blanche (b).

considéré, la décorrélation par unité de temps devrait s'accélérer, du moins si elle reflète bien le flux de matière local¹². Ce comportement est contraire à celui observé : en effet, la largeur de la région orange ($C_{AB} > 0.4$) croît quand on s'approche du deuxième évènement décorrélant.

Pour $t > 7.5$ h, la frontière de la phase blanche balaie la zone visée par le diaphragme. Le signal optique décroît alors. La décorrélation est de plus en plus rapide au fur et à mesure que la frontière avance dans la zone visée. Pour le voir, pour chaque image de l'axe des abscisses, on suit une ligne oblique parallèle à la frontière de la zone noire dans la figure 4.17, ce qui permet de visualiser la corrélation de cette image avec les images du futur. On constate alors bien que la frontière orange-violet se situe au bout d'un temps de plus en plus court au fur et à mesure que le temps de l'image initiale augmente.

Cette accélération de la décorrélation est conforme à ce qu'on attend du simple fait que la frontière avance dans la zone d'intérêt. Si la phase blanche était figée et remplacée peu à peu par du liquide, la décorrélation serait qualitativement similaire (on élimine peu à peu des diffuseurs). Quantitativement, partant de la situation où la fente est complètement remplie par la phase blanche, on s'attendrait, sur la base d'un modèle simple, à une décorrélation de l'ordre de 50% une fois la fente mi-remplie. La réalité est un peu plus rapide. La zone visée se remplit de liquide en 4 heures environ, mais la corrélation par rapport à l'image initiale chute à 50% sur plutôt 90 minutes. Il est possible que la structure de la phase blanche évolue elle-même au cours de la période où sa frontière traverse la zone observée. En tout état de cause, l'effet du balayage est trop important par rapport à l'éventuel effet de structure pour permettre d'étudier ce dernier.

Si on se concentre alors sur les temps inférieurs à 7.5 h, la conclusion principale est que le signal se décorrèle moins vite qu'à 5 K. Cette différence pourrait s'expliquer si la pente maximale de l'isotherme locale à 4.6 K, juste avant l'ava-

12. Bien que le flux global soit constant, le flux local peut varier puisque la frontière de la phase blanche se déplace.

lanche macroscopique, était inférieure à la pente de l'isotherme locale à 5.0 K. Ce comportement semble cependant incompatible avec la figure 1.9 (p. 17). Alternativement, on peut se poser la question d'un rôle de la taille de la région observée, et ce, d'autant plus que la décorrélation rapide à 5.0 K est également observée dans le régime de film ¹³.

Nous avons donc examiné le rôle de la taille de la zone observée en répétant l'expérience à 4.6 K avec une largeur de fente supérieure (0.26 au lieu de 0.2 mm). L'analyse en corrélation est présentée sur la figure 4.19. L'allure de la décorrélation est très similaire à celle observée pour la fente de 0.2 mm. Les deux événements brusques de décorrélation sont présents, et les images prises avec la caméra « Imagerie » permettent également de corréler le premier événement avec le décollement de la phase blanche du côté de l'entrée du laser et le deuxième avec l'entrée de la frontière de la phase blanche dans la zone mesurée par le speckle ¹⁴.

Par contre, on remarque que la décorrélation est globalement plus rapide quand la fente est plus large. La zone orangée est en effet plus étroite que dans la figure 4.17. Cette expérience suggère que le comportement encore plus rapide observé à 5.0 K pourrait provenir du grand volume de la zone observée dans ce dernier cas. A l'heure actuelle, nous n'avons pas d'idée sur le mécanisme d'une telle dépendance. Rappelons en effet que, dans l'exemple de la diffusion de la lumière par des fluctuations de densité (§ 4.1.2), le taux de décorrélation ne dépend pas de la taille du volume observé. Il est nécessaire de clarifier cette question avant d'analyser quantitativement la décorrélation aux différentes températures. Pour cela, il faudra réaliser et analyser des mesures systématiques en fonction de la taille et de la température. Ce sera l'objectif de prochaines expériences.

4.3.4 Recherche d'avalanches individuelles à 4.75 K

Antérieurement aux mesures qui viennent d'être présentées, nous avons initialement essayé de rechercher la signature des avalanches dans la situation la plus favorable où elles auraient une taille maximale tout en restant microscopiques, c'est-à-dire à l'approche du point critique contrôlé par le désordre.

13. Dans le modèle simple décrit au § 3.2.3 (p. 54), l'adsorption du film ne fait que multiplier le champ diffusé. Une adsorption uniforme sur les filaments de silice ne devrait donc pas modifier la figure de speckle.

14. Une analyse effectuée ultérieurement montre que la corrélation entre le passage de la phase blanche et l'événement décorrélant des figures 4.17 et 4.19 est peut être artificielle. En effet, il se trouve que le niveau d'hélium liquide dans le cryostat était le même dans les deux cas, d'où la possibilité d'une décorrélation liée à une vibration engendrée par le passage de l'interface liquide/gaz sur un des écrans thermiques.

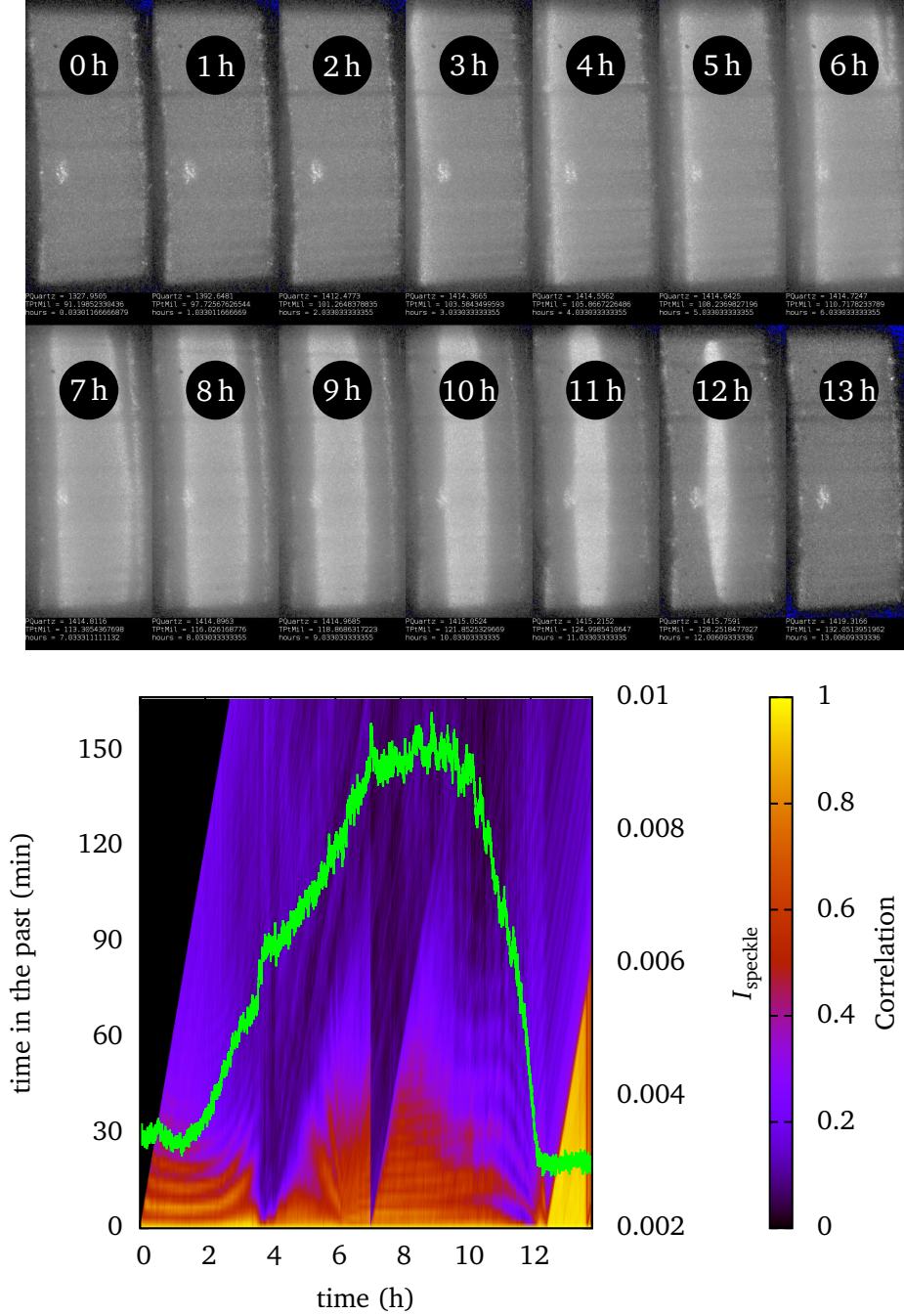


FIGURE 4.19 – Décorrélation du speckle et I_{speckle} au cours d’une isotherme à $T = 4.6\text{K}$. Largeur de la fente : $260\mu\text{m}$. La décorrélation est globalement plus rapide qu’avec une fente de $200\mu\text{m}$ (cf. fig. 4.17).

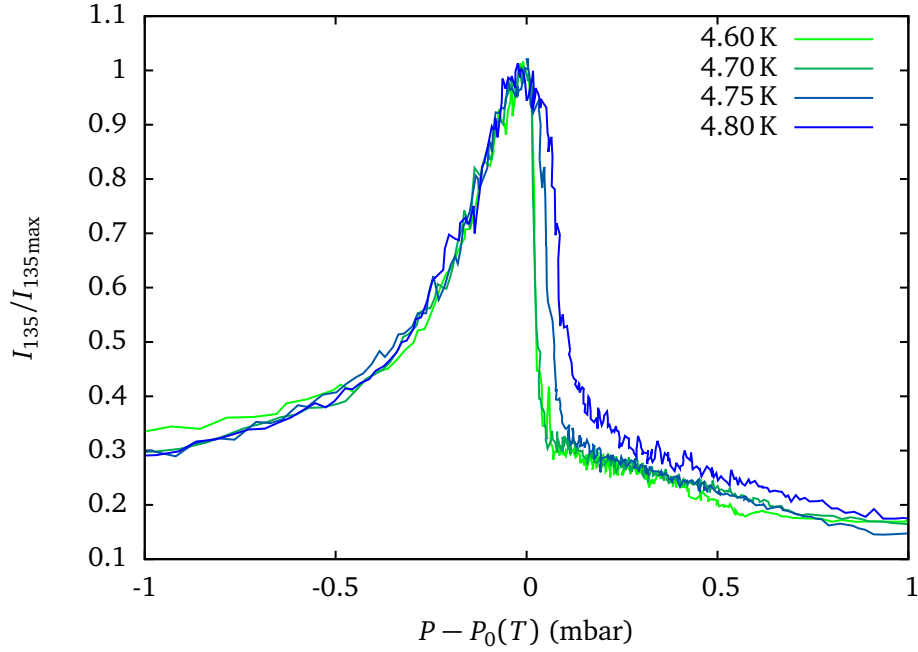


FIGURE 4.20 – Transition entre les deux régimes de condensation observée par la même technique que pour la figure 3.10.

Pour cela, nous nous sommes placés à 4.75 K, légèrement au-dessus de la température $T^* = 4.70$ K déterminée au chapitre précédent. A cette température, les mesures optiques du chapitre précédent montrent que l'isotherme locale n'est plus verticale mais reste très raide (cf. fig. 4.20).

Conformément à la discussion du paragraphe 4.1.3, nous avons travaillé avec un volume de détection aussi faible que possible pour maximiser la sensibilité du speckle (fente très fermée et faisceau focalisé). La taille des taches de speckle nous indique que la zone sondée est d'une taille similaire à celle des isothermes à 4.6 K. Pour réduire le bruit sur la corrélation des images, nous avons de plus utilisé le laser sans atténuation. À l'époque, nous ne disposions pas encore de l'imagerie simultanée, mais nous avons ensuite constaté en l'employant que le faisceau utilisé provoquait un chauffage local modéré, comme discuté au paragraphe 4.2.4, ainsi qu'une déformation de la phase blanche. Il conviendrait dans l'avenir de vérifier que ceci ne modifie pas la décorrélation.

Pour isoler au mieux d'éventuelles avalanches, nous avons enregistré une image par seconde, et avons débité l'hélium dans la cellule trois fois moins vite que pour les expériences présentées jusqu'à présent (0.1 ccTPN/min). La figure 4.21 montre l'autocorrélation des figures de speckle ainsi enregistrées sur une échelle comparable à celle des figures 4.17 et 4.19 à 4.6 K.

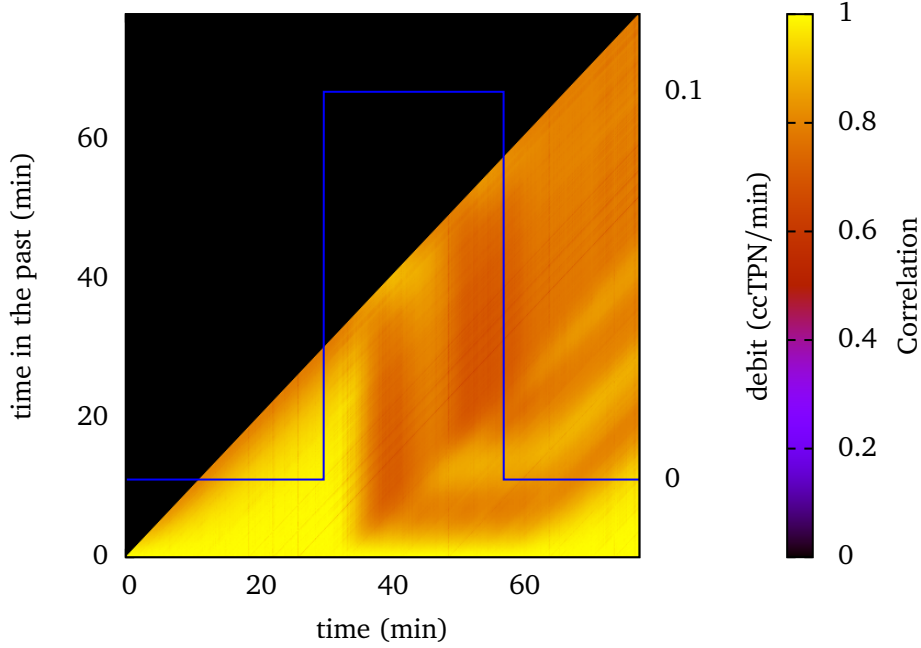


FIGURE 4.21 – Autocorrélation des figures de speckle sur une petite partie d’une isotherme à $T = 4.75$ K. On débite à 0.1 ccTPN/min qu’entre 30 min et 55 min.

Pour détecter des avalanches discrètes, nous avons zoomé sur les axes. La figure 4.22 (a) représente ainsi la décorrélation initiale des figures de speckle sur un faible intervalle de temps dans le passé (une centaine de secondes). L’échelle des couleurs est dilatée entre 0.82 et 1 . Sur la première partie de la figure, le débit est nul. On commence ensuite à débiter dans la cellule autour de $t = 30$ min. Le débit d’hélium a un effet visible sur l’autocorrélation au-delà d’un intervalle de temps de 30 s environ, correspondant à une décorrélation moyenne de l’ordre du pourcent. Les lignes sombres dans cette figure correspondent à des décorrélations brutales plus importantes, de l’ordre de 5% . Un zoom sur ces lignes à une échelle $0.95-1$ révèle qu’elles correspondent systématiquement à des couples (ligne verticale, ligne oblique) à l’intérieur desquels la corrélation est plus forte. Ceci permet d’identifier ces événements comme des événements uniques, mais réversibles, de décorrélation de la figure de speckle¹⁵. En d’autres termes, ce qu’on observe ne sont pas des avalanches individuelles, mais un bruit aléatoire, d’origine inconnue, sur la figure de speckle.

15. Si l’évènement était irréversible, comme on l’attend pour une avalanche, la région entre les deux lignes serait noire, comme pour les événements très décorrélants de la figure 4.17.

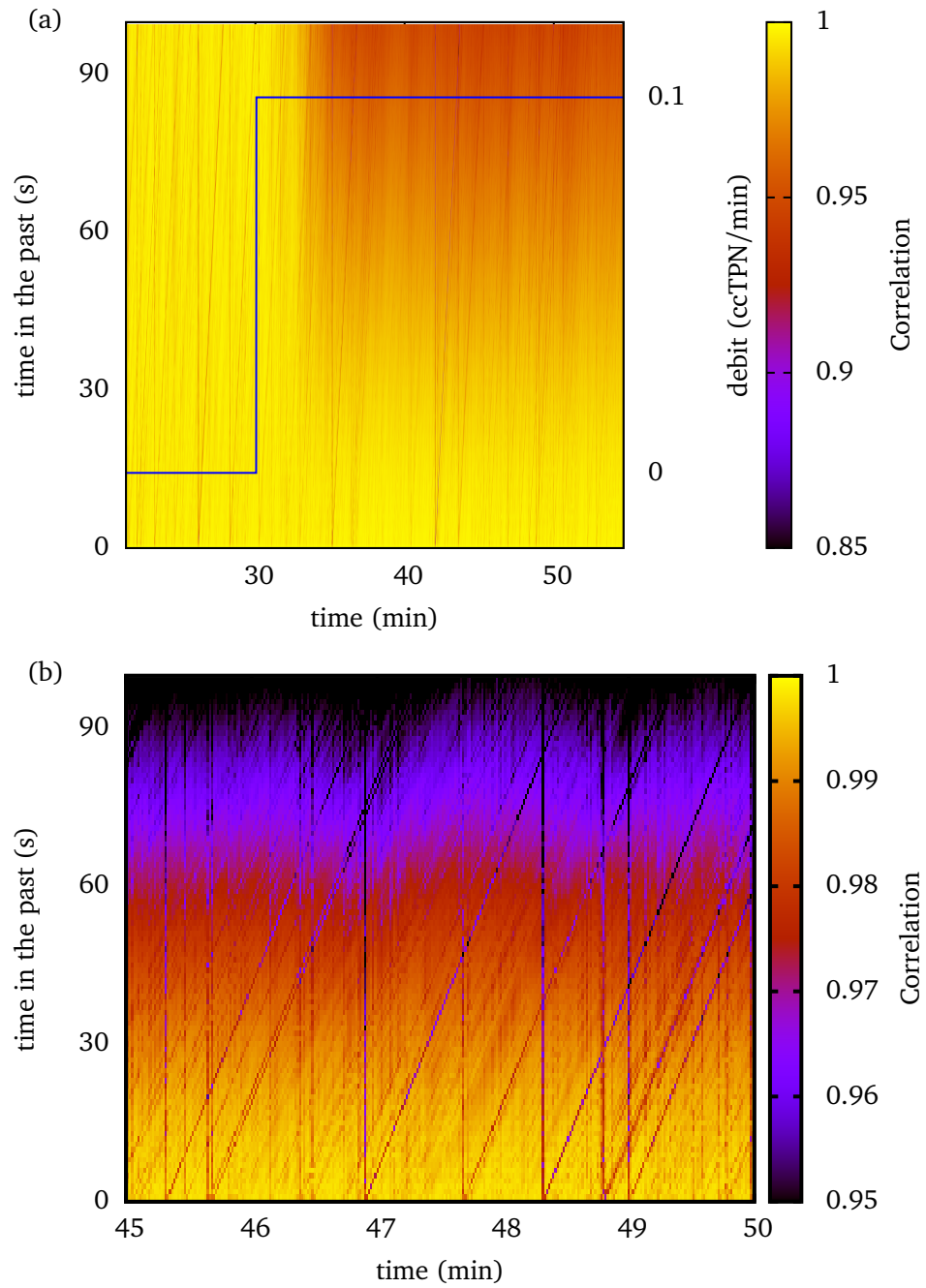


FIGURE 4.22 – Zoom successifs sur la figure 4.21.

4.4 Perspectives

Un bilan brutal de ce chapitre est que nous n'avons pas détecté les avalanches individuelles prédites par la théorie, même dans les conditions les plus favorables permises par notre dispositif. Ceci n'est pas forcément étonnant dans la mesure où la taille du volume sondé reste très supérieure à ce qu'on pourrait attendre pour une avalanche donnant un signal optiquement cohérent. Il est sans doute possible d'améliorer encore notre sensibilité en réduisant le volume imagé et en utilisant une caméra plus sensible. Une question que nous n'avons néanmoins pas abordée est celle de la capacité du speckle à discriminer la taille des avalanches. Des simulations préliminaires sur un modèle simplifié suggèrent qu'il n'y a pas de relation nette entre la décorrélation induite par une avalanche unique et sa taille. Cette dispersion statistique pourrait rendre impossible la reconstruction de la statistique des avalanches à partir de celle des événements décorrélatants. Il faudra élucider cette question avant de mettre en oeuvre des moyens plus sophistiqués de détection optique.

Au-delà de la détection des avalanches individuelles, les résultats présentés dans cette partie montrent que le speckle est une méthode de choix pour détecter des changements locaux de la fraction condensée. Néanmoins, il faudra comprendre le rôle de la taille de la région observée avant de pouvoir tirer des conclusions quantitatives. En particulier, il est impératif de répéter les expériences à 5 K avec une fente étroite et un faisceau localisé pour mesurer le taux de décorrélation. S'il se confirmait qu'une décorrélation presque complète se produit pour des changements de fraction de moins de 10%, on pourrait avoir à remettre en cause l'idée théorique que la condensation se fait sans redistribution du liquide déjà présent. Ce serait un résultat inattendu, mais important.

Chapitre 5

Mémoire du point de demi-tour

Nous avons montré au chapitre 3 que la condensation de l'hélium dans un aérogel de silice était compatible avec la description en champ moyen local proposée par Detcheverry et coll. [28, 29, 30] en observant les manifestations d'une ligne de points critiques contrôlés par le désordre. Cependant, nous n'avons pas pu observer les avalanches prédites par le modèle (chapitre 4).

La technique de contrôle de la configuration locale de fluide développée au chapitre précédent pour détecter les avalanches nous a permis de montrer que notre système présentait la propriété de *mémoire du point de demi-tour*. C'est le point que nous développons dans ce chapitre, après avoir décrit la propriété et ses manifestations dans la première partie.

Sommaire

5.1 Introduction	111
5.1.1 Manifestations du RPM	113
5.1.2 Démonstration	115
5.1.3 Simulations numériques	115
5.2 RPM de l'hélium dans les aérogels	117
5.2.1 RPM macroscopique	117
5.2.2 RPM microscopique	120
5.3 Boucle mineure complexe	123
5.4 Étude en température	126
5.5 Conclusion	128

5.1 Introduction

Les effets de mémoire des systèmes magnétiques sont liés aux propriétés hystérétiques de l'aimantation en fonction du champ extérieur. Ainsi, on peut

imprimer une mémoire magnétique en appliquant un champ extérieur suffisamment élevé durant un intervalle de temps. Pour que cette mémoire puisse remplir sa mission (c'est-à-dire restituer une information), il est nécessaire qu'il reste une trace de ce champ extérieur lors d'une mesure ultérieure de l'aimantation de la mémoire : le retour à zéro du champ extérieur n'a pas fait revenir l'aimantation à son état initial, mais elle a gardé une aimantation rémanente.

D'autres effets de mémoire peuvent être observés dans ces systèmes magnétiques. Comme nous l'avons évoqué au paragraphe 1.1.2 (p. 9), Sethna et coll. [10] ont montré que le RFIM ferromagnétique athermique exhibait une propriété que nous appellerons en français *mémoire du point de demi-tour* (*Return-Point Memory* (RPM) en anglais). On peut la reformuler ainsi : faisant évoluer le champ extérieur entre H_1 et H_2 , et ne sortant jamais de l'intervalle $[H_1, H_2]$, le microétat atteint en H_2 est indépendant du chemin parcouru. En particulier, on peut atteindre plusieurs fois H_2 puis faire demi-tour : les réalisations microscopiques en H_2 sont identiques à chaque fois. Le système se rappelle chaque état où le sens d'évolution du champ extérieur a changé (pour peu que l'on refasse demi-tour avant de sortir de l'intervalle $[H_1, H_2]$), d'où la dénomination *mémoire du point de demi-tour*¹.

L'évolution d'un système de spins d'Ising à température nulle étudié par Sethna et coll. est par nature déterministe de part la dynamique introduite pour modéliser l'évolution sous champ magnétique variable. Partant de deux situations microscopiquement identiques, l'évolution ultérieure sous une même excursion en champ sera donc strictement identique à l'échelle du spin individuel. Une manière de mesurer le RPM est donc de mesurer le bruit Barkhausen (produit par les avalanches de retournement de spins) et de comparer les signaux d'une boucle à l'autre.

Notons au passage que la propriété de RPM n'est pas spécifique au RFIM athermique. Un système de Preisach est une modélisation d'un système magnétique par une collection d'unités indépendantes ayant chacune sa propre boucle d'hystérésis rectangulaire non centrée en zéro [55]. L'aimantation du matériau est alors la moyenne des aimantations des unités. On peut montrer qu'un système de Preisach présente la propriété de RPM [56].

Plus récemment, d'autres effets de mémoire ont été mis en évidence théoriquement. Deutsch et Narayan [57] ont ainsi montré que les boucles d'hystérésis d'un verre de spin² à température nulle se rebouclaient au bout de plusieurs cycles de champ magnétique, et non au bout d'une seule boucle comme c'est le cas pour le RFIM à température nulle.

1. Un cas trivial s'observe si on choisit un H_2 suffisamment grand (ou suffisamment petit) pour saturer l'aimantation : à chaque fois que le champ arrive en H_2 , le système est dans le même microétat avec tous ses spins alignés dans la direction du champ extérieur.

2. Les spins interagissent avec leurs plus proches voisins par un couplage aléatoire.

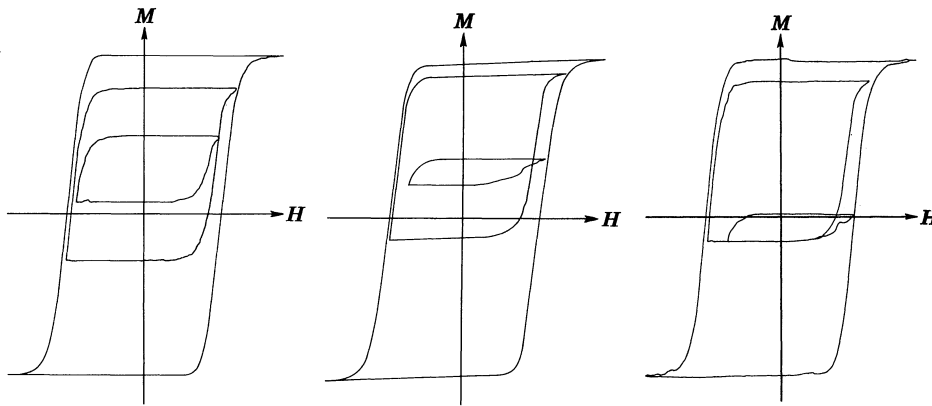


FIGURE 5.1 – Différentes boucles mineures mesurées sur un système magnétique montrant du RPM [59].

Bien que la démonstration du RPM pour le RFIM à température nulle exige que les interactions soient toutes ferromagnétiques (§ 5.1.2), Deutsch et coll. [58] montrent que le RPM peut exister dans certains cas pour des chaînes *unidimensionnelles* de spin d'Ising *antiferromagnétiques* à température nulle. Néanmoins, ces résultats ne se généralisent pas aux dimensions supérieures à 1, et ne sont donc pas applicables au système 3D considéré ici.

5.1.1 Manifestations du RPM

Films Mn–Al–Ge

En 1983, Barker et coll. [59] ont présenté des mesures d'aimantation sur un film de Mn–Al–Ge. Ils ont en particulier réalisé des boucles mineures, comme celles reproduites sur la figure 5.1. Ces boucles montrent la propriété de RPM *macroscopique* : l'aimantation est la même au début et à la fin d'une boucle mineure. Le RPM est expliqué ici par le fait que le système peut être modélisé par un système de Preisach.

Les mesures d'aimantation présentées dans l'article sont dites *macroscopiques* puisqu'elles montrent que la moyenne des domaines présente la propriété de RPM. Bien que reposant sur l'observation des domaines magnétiques par l'effet Faraday, il n'est pas fait mention de RPM *microscopique*, c'est-à-dire de retour à la *même configuration microscopique* des domaines.

Condensation capillaire d'hélium superfluide

Lilly et coll. [25] ont effectué des mesures de condensation d'hélium dans des films de polycarbonate avec une forte densité de trous quasi cylindriques.

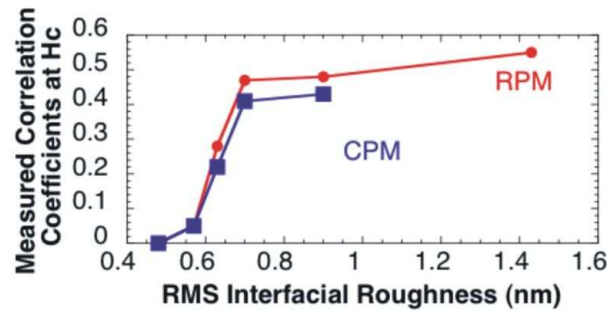


FIGURE 5.2 – RPM et CPM (*Complementary Point Memory*) dans des multicouches Co/Pt [23]

En mesurant par une technique capacitive la quantité globale d'hélium condensée dans l'échantillon, ils mettent en évidence du RPM macroscopique. Ils interprètent ce RPM en terme de propriété d'un système de Preisach (donc de pores indépendants), bien qu'ils montrent par ailleurs que le matériau se vide par des avalanches impliquant des millions de pores.

Ces avalanches ne sont pas reproductibles d'une vidange à une autre, ce qui exclut d'observer tout RPM microscopique. Lilly et coll. [25] interprètent cette non reproductibilité par une mauvaise stabilité de leur système.

Autres systèmes

Le RPM macroscopique est également observé dans de nombreux systèmes non magnétiques allant de la métallurgie [60] à la géophysique [61]. Cependant, pour ces systèmes comme pour tous ceux cités précédemment, il n'y a pas de démonstration du RPM au niveau microscopique.

Multicouches Co-Pt

Pierce et coll. ont tenté d'observer par une méthode de speckle X le RPM microscopique dans des échantillons multicouches à base de cobalt et de platine [22, 23, 24]. Bien que le RPM macroscopique soit parfait d'une boucle majeure à l'autre, le speckle X leur permet de montrer que les domaines magnétiques ne sont pas identiques. Ils développent plusieurs modèles pour expliquer ce comportement [24], mais l'origine de l'absence de RPM n'est pas très claire. Elle a sans doute un lien avec la présence de couplages antiferromagnétiques dans leur système. En effet, comme nous le verrons au paragraphe suivant, la démonstration du RPM dans le cas du RFIM athermique nécessite des couplages entre spins *uniquement* ferromagnétiques.

Notons que ces expériences ne mesurent pas la même propriété que celles de Barker et coll. Ceux-ci mesurent le RPM au bout d'une boucle mineure, propriété que nous nommerons RPM *mineur*. Pierce et coll. mesurent le degré de similitude entre des configurations au cours de deux boucles majeures successives. Nous nommerons cette propriété RPM *majeur*³. Dans la suite de cet exposé, nous nous référerons systématiquement au RPM mineur, qui est la propriété démontrée pour le RFIM athermique par Sethna et coll. [10].

5.1.2 Démonstration

Nous avons reproduit la démonstration de Sethna et coll. dans l'annexe D.

Cette démonstration repose sur deux hypothèses : que les spins d'Ising interagissent ferromagnétiquement, et que l'évolution se fasse de manière adiabatique. Cette démonstration échoue donc dès que le système n'est pas uniquement ferromagnétique. Cela explique sans doute pourquoi peu de systèmes expérimentaux exhibent cette propriété. En effet, il n'existe pas de système magnétique réel purement Ising ferromagnétique.

Dans l'analogie avec un système magnétique, l'intérêt de la transition liquide-gaz réside dans son caractère purement ferromagnétique. L'énergie de surface cherche à minimiser l'interface liquide-gaz. Dans la modélisation du gaz sur réseau, celle-ci favorise l'occupation de deux sites voisins soit par du gaz, soit par du liquide.

5.1.3 Simulations numériques

François Detcheverry a montré dans sa thèse que le modèle en champ moyen local devait avoir du RPM [11]. Pour essayer de mieux appréhender cette propriété, nous avons effectué des simulations numériques pour vérifier que le modèle de gaz sur réseau [9] présentait bien la propriété de RPM. Après avoir rempli un aérogel partiellement, nous le vidons plus ou moins, et le remplissons à nouveau. Les résultats sont présentés à la figure 5.3. On remarque que les boucles mineures se referment à leurs extrémités, ce qui montre que le modèle présente bien la propriété de RPM macroscopique.

On peut vérifier la propriété de RPM microscopique en regardant si la configuration à l'extrémité supérieure de la boucle mineure est identique entre le début et la fin de la boucle. Nous choisissons d'observer le remplissage d'une coupe de l'aérogel au cours de la boucle mineure la plus profonde (fig. 5.4). On remarque en premier lieu que les motifs de remplissage sont exactement les

3. Les deux propriétés sont cependant liées, le RPM majeur pouvant être vu comme un cas particulier du RPM mineur en faisant aller la boucle mineure jusqu'à la saturation.

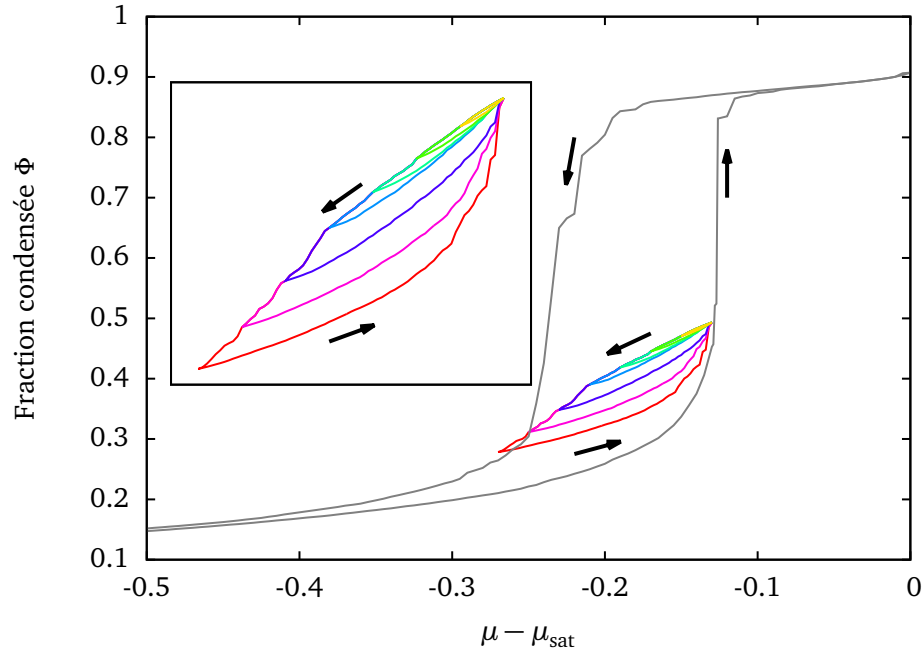


FIGURE 5.3 – Simulations numériques du RPM pour un aérogel DLCA 95% à $T = 0.9 < T^*$. On a rajouté les isothermes d'adsorption et de désorption en gris sur la figure pour avoir une idée de la profondeur des boucles mineures. Il faut cependant noter que celles-ci ont été réalisées avec une couche gazeuse à un bord de manière à pouvoir simuler la désorption.

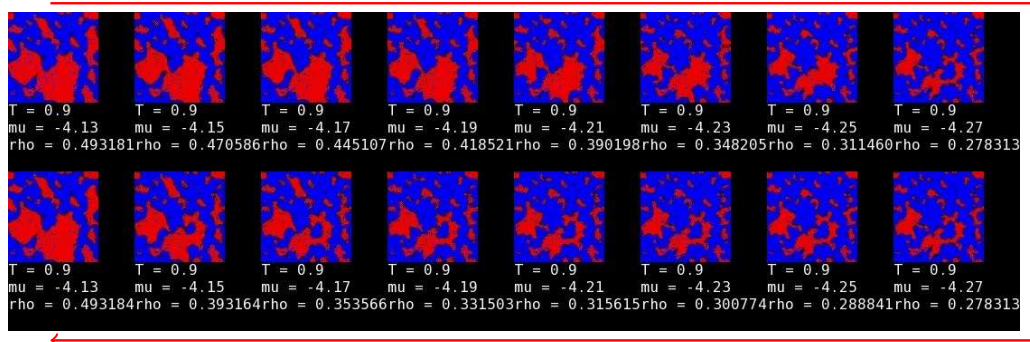


FIGURE 5.4 – Coupes au cours de la plus grande boucle de RPM de la figure 5.3 (la rouge). L'évolution au cours de la boucle mineure se fait suivant le sens de la flèche entourant l'image. Le liquide est représenté en rouge, le gaz en bleu.

mêmes au début et à la fin de la boucle mineure (les deux images de gauche) : cela illustre bien la propriété de RPM microscopique. On remarque aussi que les motifs de remplissage ne sont pas identiques à la vidange et au remplissage (on s'y attendait car les boucles mineures sont ouvertes sur la figure 5.3).

5.2 RPM de l'hélium dans les aérogels

Sans hystérésis, le RPM est une propriété triviale. En effet, si le système passe par la même série d'états lorsqu'on enlève de l'hélium et lorsqu'on en rajoute, il est normal en particulier d'avoir le même état en début et en fin de la boucle mineure. Nous montrons que nous observons le RPM dans notre système, et que les boucles mineures sont d'autant plus hystérétiques qu'elles sont profondes.

5.2.1 RPM macroscopique

Nous vérifions dans un premier temps que le RPM macroscopique est vérifié en traçant la fraction globale condensée⁴ en fonction de la pression (fig. 5.5). On effectue trois boucles mineures⁵ de profondeur différente à $T = 4.75$ K, en faisant des pauses à la fois sur l'isotherme globale et au cours des boucles mineures.

À chaque pause, le système relaxe thermiquement d'où les traînées horizontales. En effet, au cours de la condensation (qui est une réaction exothermique), l'aérogel, mauvais conducteur thermique, se réchauffe ce qui provoque un décalage vers le haut du palier de condensation⁶. Le processus inverse se produit au cours de la désorption.

On remarque que les trois boucles mineures sont fermées dans le plan (pression, fraction liquide) : c'est la propriété de RPM macroscopique. Après avoir enlevé et remis la même quantité de matière, le système se retrouve dans le même état global. Cette propriété n'est remarquable que parce que les boucles mineures sont ouvertes ! En effet, on constate que les pauses intermédiaires ne sont pas confondues dans le plan (pression, fraction liquide). Bien que le

4. Le calcul de la fraction globale condensée est décrit au paragraphe 2.3.1 (p. 38).

5. Par opposition aux boucles majeures qu'on effectue entre les saturations haute et basse.

6. Plus la température est élevée, plus la pression de condensation est élevée. Sur une faible excursion en température, le décalage entre la pression à laquelle l'aérogel se remplit et la pression de vapeur saturante reste constant. Un décalage de 1 mbar comme nous le mesurons sur la figure 5.5 correspond donc à un échauffement local de l'ordre de 1 mK. Une étude détaillée des relaxations thermiques se trouve à l'annexe E.

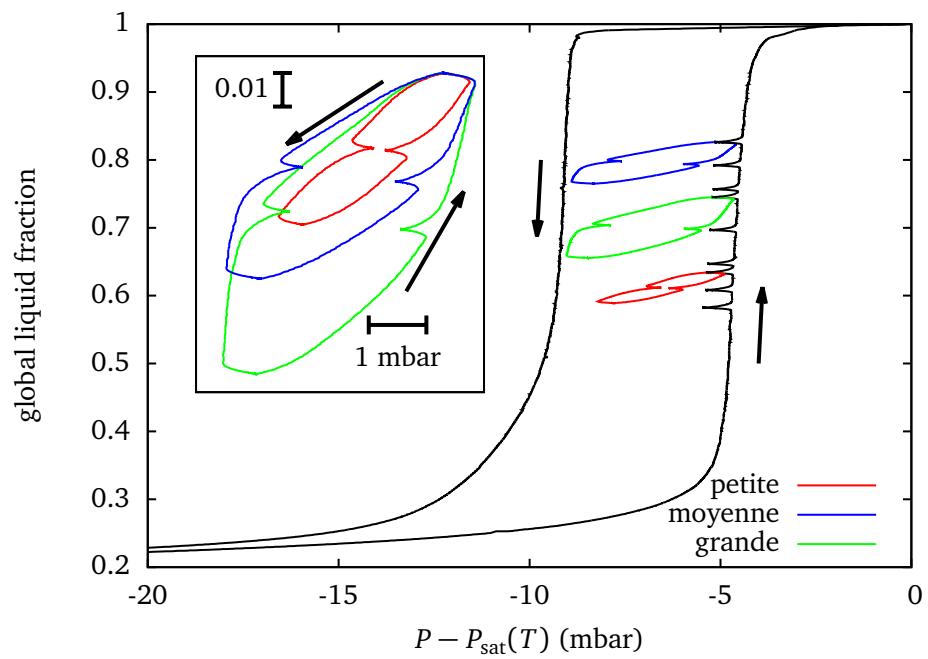


FIGURE 5.5 – RPM macroscopique à $T = 4.75$ K pour trois boucles mineures plus ou moins profondes. Les isothermes d’adsorption et de desorption sont tracées en noir, les flèches donnent le sens d’évolution. Les boucles mineures sont fermées, comme le montre l’insert où elles ont été superposées.

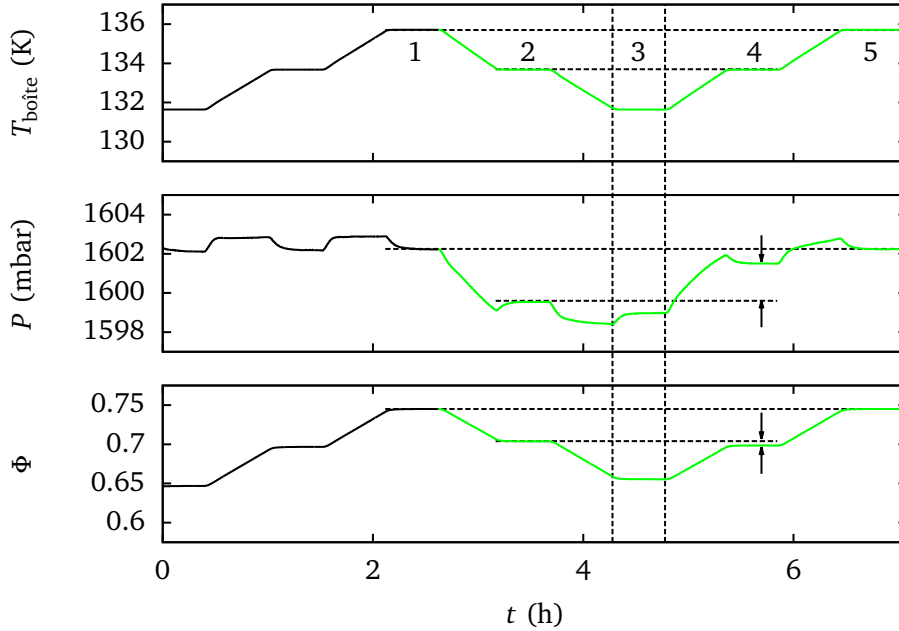


FIGURE 5.6 – Détail de la grande boucle (en vert sur la figure 5.5). La partie noire de la courbe correspond à l'évolution lorsque le système se trouve encore sur la boucle parente (en noir sur la figure 5.5).

système passe par deux chemins différents entre l'aller et le retour, il retourne au même point dans le plan (pression, fraction liquide) à la fin de la boucle.

On remarque que plus la variation de quantité de matière entre les points extrêmes de la boucle est importante, plus la boucle est ouverte dans le plan (pression, fraction condensée).

Ces trois boucles ont été réalisées successivement. Juste après la petite boucle (en rouge sur la figure 5.5), la trajectoire du système dans le plan (pression, fraction condensée) retrouve la boucle majeure, comme si la boucle mineure n'avait pas eu lieu. C'est la propriété d'effacement (ou de *wiping out*) : dès que le système revient sur la boucle parente à partir de laquelle il a fait demi-tour, il reprend la trajectoire de cette boucle parente comme si rien ne s'était passé entre temps. Cette boucle parente peut être la boucle majeure comme c'est le cas ici, ou une autre boucle mineure.

La figure 5.6 montre une différence de pression entre les pauses 2 et 4, bien que la fraction liquide soit quasiment la même.

Le dispositif expérimental ne nous permet pas de contrôler directement la pression (qui est le paramètre de contrôle à l'image du champ magnétique dans les expériences de magnétisme). Nous contrôlons en réalité la tempéra-

ture d'une boîte reliée par un capillaire à la cellule (cf. § 2.3 (p. 36)). Ces expériences sont réalisées avec comme consigne de débiter l'hélium à un certain débit, jusqu'à ce que la température de la boîte atteigne une certaine température. Cette manière de faire ne garantit pas une quantité d'hélium débitée pour les pauses intermédiaires puisqu'il n'y a pas de consigne sur la durée de débit. Par contre, elle le garantit lorsqu'on observe le RPM.

Notons que si la condition d'arrêt de la pause 4 avait été telle que la pression soit la même qu'à la pause 2, celle-ci aurait eu lieu plus tôt. Dans ce cas, la valeur de la fraction condensée globale Φ aurait été encore inférieure à la valeur de la figure 5.6. La différence de fraction condensée globale entre les pauses 2 et 4 aurait alors été plus grande. Le système est donc bien hystérique pour les points statiques : le RPM observé n'est donc pas une propriété triviale.

5.2.2 RPM microscopique

Le RPM macroscopique montré au paragraphe précédent nous indique qu'aux deux extrémités d'une boucle mineure, la quantité de matière condensée dans l'aérogel est identique. Par contre, rien n'indique que la distribution microscopique de matière est similaire dans ces deux situations. C'est cette propriété de RPM microscopique que nous montrons à présent grâce à la comparaison des figures de speckle.

Nous avons montré au paragraphe 4.1 (p. 78) que les figures de speckle sont sensibles à la distribution de matière à l'échelle de la longueur d'onde. Nous avons déjà observé que ces figures de speckle sont plus sensibles que l'intensité lumineuse au changement de quantité de matière à l'intérieur de l'aérogel (cf. § 4.3.2 (p. 94)). Nous utilisons donc le montage optique décrit au paragraphe 4.2 (p. 84) pour enregistrer des figures de speckle au cours des boucles mineures.

Une tache lumineuse ou sombre est le résultat d'une interférence à N ondes déphasées aléatoirement (cf. § 4.1.3 (p. 80)). L'enregistrement de la totalité du champ complexe de speckle permet théoriquement de remonter à la distribution spatiale des diffuseurs. Cependant, nous n'enregistrons qu'une fraction du champ de speckle avec la caméra. La probabilité que deux distributions de matière différentes soient à l'origine de la même fraction de champ de speckle est d'autant plus faible que cette fraction est importante. Nous considérons qu'elle est nulle avec les fractions de speckle que nous acquérons. La fonction de corrélation de deux images introduite au paragraphe 4.3.1 (p. 94) va donc nous donner un moyen de quantifier le degré de similitude entre deux configurations microscopiques de fluide. Si elle est proche de 1, les configurations de fluide sont identiques à l'échelle de la longueur d'onde.

Pour comparer les figures de speckle acquises au cours des trois boucles mineures de la figure 5.5 entre elles, nous calculons la corrélation entre toutes les paires de figures, et nous représentons la matrice d'autocorrélation à la figure 5.7 grâce à un code couleur. Chaque matrice correspond à une boucle mineure de la figure 5.5. Les images sont classées chronologiquement. Comme la fonction de corrélation est commutative, la matrice est symétrique. Nous choisissons donc de ne tracer qu'une moitié.

De façon triviale, on voit que toutes les valeurs sur la première bissectrice sont égales à 1 (chaque image est évidemment parfaitement corrélée à elle-même). Notons que cette représentation est différente de celles présentées au chapitre 4 dans lesquelles l'axe des ordonnées représentait une différence de temps avec l'axe des abscisses. On passe d'une représentation à l'autre en ramenant la première bissectrice des figures de ce chapitre sur l'axe des ordonnées des figures du chapitre 4.

La diagonale jaune est plus ou moins large. Cela traduit la vitesse à laquelle la fonction de corrélation diminue, c'est-à-dire la vitesse à laquelle le système évolue. En particulier, lorsqu'on fait une pause dans l'apport ou le retrait de matière, on constate que la figure de speckle cesse d'évoluer : c'est la signification des cinq demi-carrés jaunes proches de la diagonale de chaque matrice.

Les pauses sont numérotées en blanc de 1 à 5 sur chaque matrice d'autocorrélation de la figure 5.7. La numérotation est identique à celle de la figure 5.6 : entre les pauses 1 et 3, on enlève de la matière, avant d'en remettre la même quantité entre les pauses 3 et 5.

Les trois matrices d'autocorrélation montrent que les figures de speckle sont identiques aux extrémités de chaque boucle mineure, puisque les corrélations entre les figures de speckle prises au cours des pauses 1 et 5 sont proches de un (ce qui se manifeste par un carré jaune à l'intersection des flèches blanches sur chaque matrice).

Cette recorrélation indique que le milieu diffusant (aérogel et hélium de densité non-uniforme) traversé par la lumière en début et en fin de boucle mineure est identique à l'échelle de la longueur d'onde. La distribution de matière est donc identique entre les pauses 1 et 5. La figure 5.7 prouve donc que nous avons du RPM quelle que soit la profondeur de la boucle mineure.

Analysons la boucle mineure la moins profonde des trois (fig. 5.7 (petite)). Nous remarquons une diagonale jaune/orange sur la seconde bissectrice (que nous nommons *antidiagonale*). On observe un carré orange signifiant un certain degré de corrélation entre les figures de speckle des pauses 2 (au milieu de la vidange) et 4 (au milieu du remplissage). Cela signifie que la répartition des domaines liquides et gazeux n'est pas si différente entre les pauses 2 et 4. Le fait de revenir au même état alors que le système est passé par le même chemin à l'aller et au retour n'est pas une propriété surprenante. Cette propriété

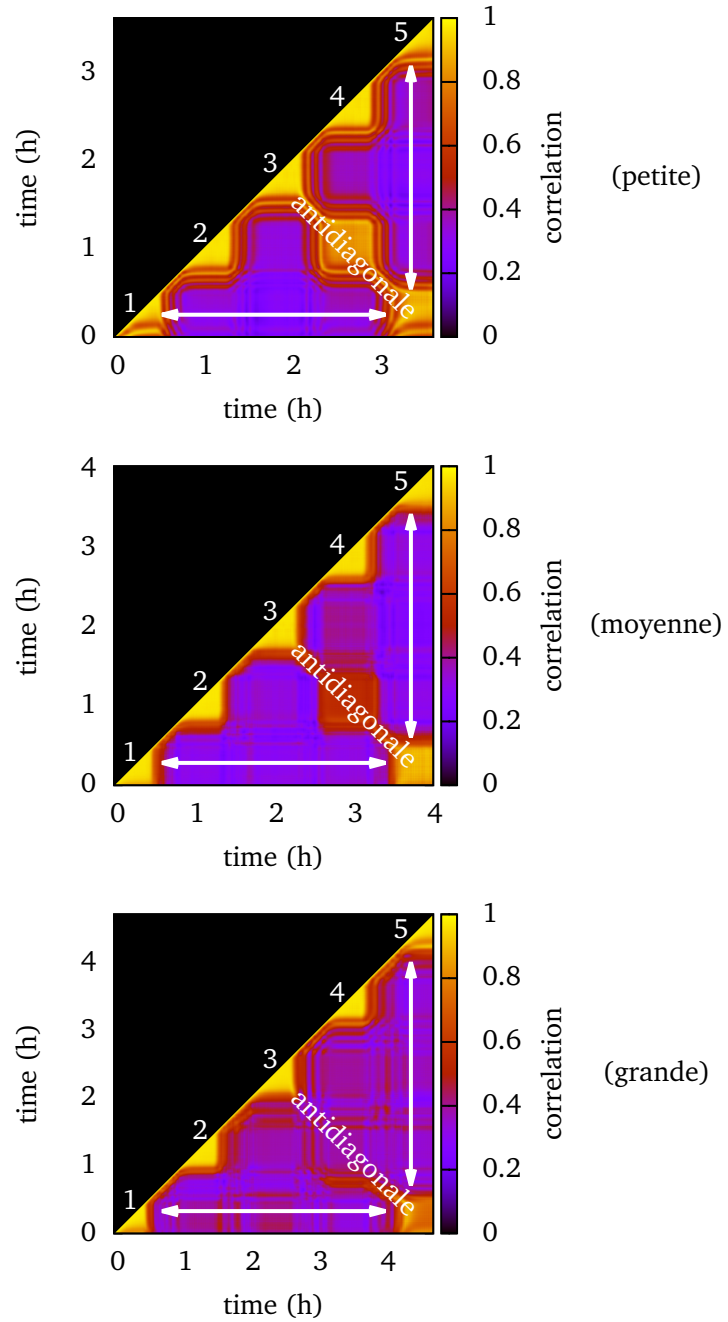


FIGURE 5.7 – Autocorrélation de la figure de speckle au cours des trois boucles mineures de la figure 5.5, à laquelle se rapportent les indications (petite), (moyenne) et (grande). Les pauses sont numérotées de 1 à 5.

est surprenante si les chemins diffèrent. C'est justement le cas pour les boucles (moyenne) et (grande).

En effet, la corrélation sur l'antidiagonale est beaucoup moins marquée pour la boucle mineure (moyenne), et absente pour la boucle mineure (grande). Tout comme les mesures thermodynamiques nous le montraient (§ 5.2.1), les mesures optiques confirment que les boucles mineures sont d'autant plus hystérétiques qu'elles sont profondes. Le RPM subsiste même lorsque la vidange et le remplissage ne passent pas par le même chemin.

5.3 Boucle mineure complexe

Rappelons la formulation du RPM avec le vocabulaire du magnétisme donnée dans l'introduction de ce chapitre : en faisant évoluer le champ extérieur entre H_1 et H_2 (sans restriction sur le signe de $H_1 - H_2$) et en ne sortant jamais de l'intervalle $[H_1, H_2]$ (ou $[H_2, H_1]$), l'état final du système (lorsque $H = H_2$) ne dépend pas du chemin parcouru entre H_1 et H_2 . En particulier, la boucle mineure peut être plus complexe qu'un simple aller-retour.

Nous avons réalisé la boucle mineure présentée à la figure 5.8 à une température de 4.6 K. Dans le cas présent, nous vidons l'aérogel entre les instants t_C et t_E , remplissons entre t_E et t_F , vidons entre t_F et t_G et enfin remplissons entre t_G et t_I . Cette évolution est résumée sur la figure 5.9 en utilisant les notations magnétiques.

Sur la figure 5.8, nous remarquons que les points C et I sont confondus dans le plan (P, Φ) , de même que les points E et G. Par ailleurs, les deux trajectoires partant des points E et G sont confondues tant que la fraction liquide globale Φ_F n'est pas dépassée.

La matrice d'autocorrélation des figures de speckle acquises durant cette boucle mineure est représentée à la figure 5.10. Pour en faciliter la lecture, on y a superposé la courbe de la température de la boîte permettant de contrôler la quantité de matière dans la cellule. Lorsque cette température augmente, l'hélium sort de la boîte, et rentre dans la cellule.

On remarque dans un premier temps que les figures de speckle prises au cours des pauses C et I sont corrélées avec un coefficient de corrélation proche de 1, montrant que la répartition de matière au cours de ces deux pauses est similaire. Les conditions à remplir pour avoir du RPM sont remplies : il existe un moment t antérieur à t_C où le champ extérieur $H(t)$ est tel que l'excursion en champ entre les instants t et t_I ne sorte jamais de $[H(t), H_I]$ (on peut prendre par exemple $t = t_A$). Comme le champ extérieur est le même en B et en G, les configurations le sont aussi.

On remarque aussi que les figures de speckle prises au cours des pauses E et

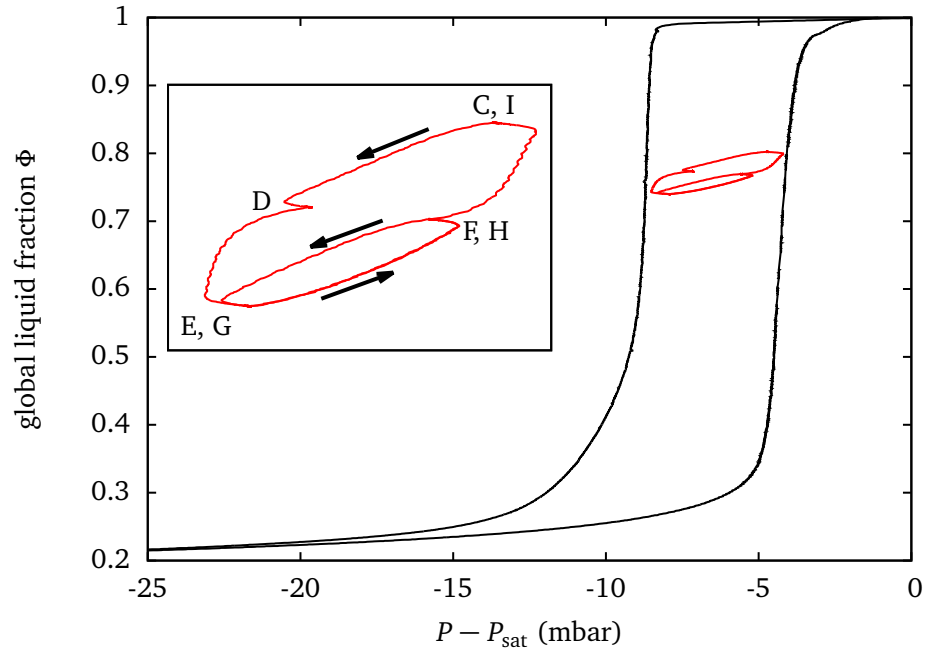


FIGURE 5.8 – RPM macroscopique à $T = 4.6\text{ K}$ d'une boucle mineure complexe. L'évolution se fait dans l'ordre des points (C–D–E–F–G–H–I) de l'insert.

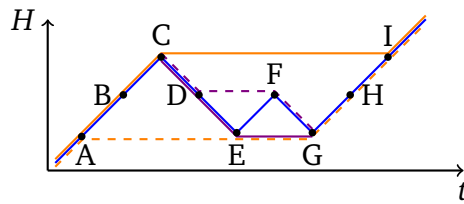


FIGURE 5.9 – Schéma représentant le sens d'évolution du champ extérieur en fonction du temps au cours de la boucle mineure complexe de la figure 5.8.

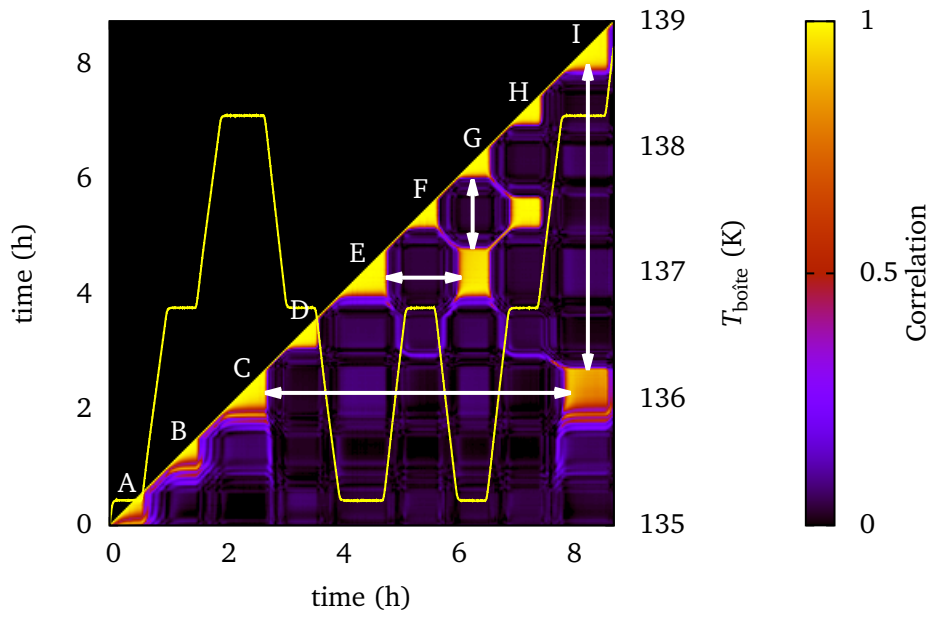


FIGURE 5.10 – Représentation de la matrice d'autocorrélation des figures de speckle acquises au cours de la boucle mineure complexe à $T = 4.6 \text{ K}$ de la figure 5.8. La courbe jaune superposée correspond à la température de la boîte permettant de contrôler la quantité de matière à l'intérieur de l'aérogel. Plus elle est élevée, plus la quantité de matière dans l'aérogel est importante.

G sont corrélées entre elles. L'interprétation est la même que précédemment, en prenant comme intervalle de temps $[t_C, t_G]$: on ne sort jamais de l'intervalle $[H_G, H_C]$. Ainsi, comme le champ est le même au cours des pauses E et G, les configurations le sont aussi.

Enfin, le segment jaune parallèle à la première bissectrice sur la figure 5.10 nous indique que les images acquises lors des remplissages E–F et G–H sont corrélées deux à deux. A cause du RPM en G, le système est revenu dans le même état qu'en E. Partant de ce même état, une même évolution fait évoluer le système exactement de la même manière⁷, ne laissant pas de place à l'observation de phénomènes activés thermiquement qui, par nature ne sont pas déterministes. Cette observation confirme une des hypothèses fortes de la modélisation en champ moyen local qui exclut toute activation thermique.

5.4 Étude en température

Jusqu'à présent, nous avons présenté des mesures de RPM à $T = 4.60$ K et à $T = 4.75$ K, donc à la fois en dessous et au-dessus de $T^* = 4.70$ K pour B102.

Au cours de cette thèse, nous avons réalisé un grand nombre de boucles mineures entre 4.40 K et 5.18 K, et avons à chaque fois, sauf accident extérieur, observé le RPM.

Sur la figure 5.11, nous présentons la matrice d'autocorrélation obtenue au cours d'une expérience où deux températures ont été testées : 5.15 K et 5.18 K. Cette expérience a été réalisée avec un diaphragme de 0.5 mm de diamètre et un faisceau large (même configuration que l'expérience présentée à la figure 4.12). Nous avons tracé la fraction liquide globale sur la matrice d'autocorrélation pour en faciliter la lecture.

À $t = 0$, la température de la cellule vaut 5.15 K. Nous commençons le remplissage de l'aérogel, avant de diminuer le débit de 0.3 ccTPN/min à 0.15 ccTPN/min à l'endroit de la cassure de courbe (flèche blanche à $t \simeq 6$ h). Nous effectuons trois boucles mineures de profondeur variable. On observe que les figures de speckle au cours des pauses sont corrélées entre elles. La corrélation entre les figures de la pause A et les figures de la pause B ne sont pas aussi bien corrélées que les suivantes entre elles. Nous ne pouvons expliquer ce résultat, qui illustre la sensibilité des mesures à un grand nombre de paramètres extérieurs : on observe parfois, pour une raison inexpliquée, une perte soudaine de corrélation. Après avoir effectué les trois boucles mineures, on achève le remplissage de l'aérogel.

7. C'est pourquoi les chemins E–F et G–H sont confondus dans le plan (P, Φ) sur la figure 5.8.

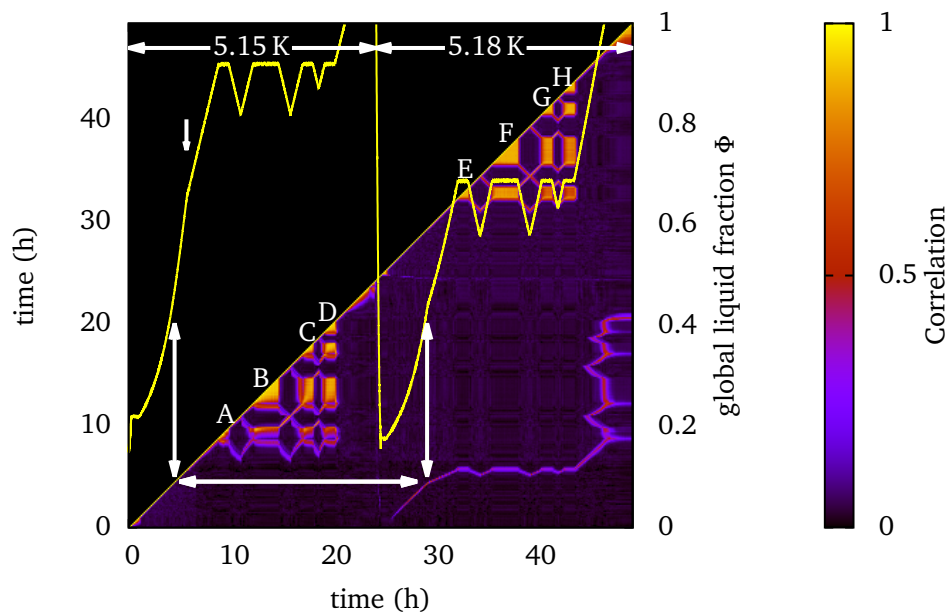


FIGURE 5.11 – Plusieurs boucles de RPM à $T = 5.15\text{ K}$ et 5.18 K . On voit une ligne de corrélation entre le remplissage à 5.15 K et le remplissage à 5.18 K en bas à droite de la matrice.

À $t \simeq 24\text{h}$, on vide l'aérogel et on change la température de la cellule de 5.15 K à 5.18 K. On recommence la même série de boucles mineures, et on observe là encore du RPM.

En annexe E, nous montrons que l'hystérésis se ferme pour des températures supérieures à 5.17 K. Nous avons donc voulu travailler au-dessus de cette température, dans la zone où le système ne peut plus être modélisé avec une évolution athermique. On observe que l'antidiagonale⁸ est plus marquée pour les boucles mineures à $T = 5.18\text{ K}$ qu'à $T = 5.15\text{ K}$: c'est une signature de la fermeture de l'hystérésis.

Ces deux expériences consécutives permettent de faire une autre constatation. En effet, on remarque des valeurs non nulles de corrélation entre les figures de speckle du remplissage à 5.15 K, et les figures de speckle du remplissage à 5.18 K. C'est la signification de la ligne mauve en bas à droite de la figure 5.11. Les trois flèches blanches du bas de la figure permettent de faire le lien entre un remplissage similaire aux deux températures. C'est le moment où le débit est passé de 0.3 ccTPN/min à 0.15 ccTPN/min au cours de l'isotherme à 5.18 K.

Dans le modèle en champ moyen local, à suffisamment haute température, l'évolution devient réversible, il n'y a plus d'avalanches(cf. § 1.2.3 (p. 16)). Le paysage d'énergie est dominé par le terme entropique, qui gomme tous les maxima locaux résultants de la présence de l'aérogel. Une fois ces maxima gommés, le remplissage ne dépend de la température qu'à travers la dépendance thermique de la différence de densité entre le liquide et le gaz.

Pour valider cette interprétation, il faudrait réaliser cette expérience à plus basse température (ce que nous n'avons pas fait). En effet, à plus basse température, le remplissage doit se faire par avalanches dont la taille dépend de la température. Les configurations n'ont donc aucune raison d'être identiques au cours de remplissages à des températures différentes.

5.5 Conclusion

À notre connaissance, ce système est le premier système expérimental à présenter un RPM microscopique quasi parfait.

Même si, contrairement à Lilly et coll. [25], nous n'observons pas d'avalanches individuelles, nous montrons que le système suit les mêmes configurations à l'échelle de la longueur d'onde du laser lors de deux passages successifs. Cette observation nous permet de justifier pour notre système l'hypothèse d'évolution athermique inhérente à la modélisation de Detcheverry et coll.

8. La ligne de corrélation entre les états à l'aller et au retour sur une boucle mineure, cf. 5.2.2.

Conclusion

Au cours de cette thèse, nous avons étudié la condensation de l'hélium dans un aérogel de silice. Nous avons pu mettre en évidence que ce phénomène présente un comportement similaire à celui simulé par Sethna et coll. pour le RFIM athermique.

Nous avons dans un premier temps observé la signature du point critique contrôlé par le désordre prédit par le modèle en champ moyen local. Alors que globalement, les isothermes sont élargies par l'hétérogénéité des aérogels, la mesure locale par diffusion de lumière met en évidence deux régimes de remplissage. À basse température et porosité élevée, les isothermes locales sont abruptes, tandis qu'à haute température et faible porosité, elles deviennent continues. Le changement de forme des isothermes est similaire à celui observé pour un système massif à proximité du point critique à l'équilibre. Pourtant, son origine physique est totalement autre. Nous sommes ici en présence d'un phénomène *hors équilibre*.

Dans la description en champ moyen local, l'adsorption se fait par avalanches successives, dont la taille doit diverger à l'approche du point critique contrôlé par le désordre. Nous avons tenté de détecter ces avalanches par une technique optique utilisant la sensibilité du speckle à la configuration de fluide dans l'aérogel. Cependant, aucune avalanche individuelle n'a pu être isolée de façon claire. Si ces avalanches existent bien, elles sont sans doute trop petites pour être détectées avec la taille de la zone observée. Nous avons vérifié que la mesure était sensible aux changements de remplissage local. Il conviendra de réaliser des expériences complémentaires pour confirmer le rôle de la taille de cette zone observée dans la décorrélation du speckle. Une fois que les signaux seront mieux compris, la décorrélation du speckle permettra de tester d'éventuelles réorganisations de matière au cours de la condensation.

Même si nous n'avons pas détecté d'avalanches individuelles, nous avons pu exploiter la sensibilité du speckle pour mettre en évidence le phénomène de mémoire du point de demi-tour. Bien que cette propriété ait été mesurée macroscopiquement dans divers systèmes, notre étude est la première à la démontrer au niveau microscopique. Cette propriété prouve que l'hypothèse athermique

Conclusion

de la modélisation de Detcheverry et coll. est adaptée à la description de notre système.

La principale tâche restant à accomplir sur notre système reste l'observation directe des avalanches et la mesure de leur taille. Sur le plan expérimental, on devrait pouvoir limiter le volume observé à $(50 \mu\text{m})^3$. Mais il faudrait développer des simulations numériques pour tester la capacité du speckle à déterminer une distribution de taille. De ce point de vue, une méthode qui, comme l'effet Barkausen, donnerait un signal directement proportionnel au volume de l'avalanche, serait un atout.

Annexe A

Calcul de la fraction liquide

Le circuit d'hélium expérimental est rempli avec une certaine quantité d'hélium qui restera constante au cours de l'isotherme. La pression P , supposée uniforme dans tout le circuit, est mesurée à chaque instant de l'isotherme. Par ailleurs, on connaît la température de tous les volumes du circuit d'hélium expérimental, ce qui nous permet de remonter à la quantité de matière dans ces différents volumes grâce à l'équation d'état de l'hélium. Cependant, cette dernière n'est pas valable dans la cellule à cause de la présence de l'aérogel. Pour connaître la quantité de matière dans la cellule n_{Cell} , on soustrait à la quantité de matière totale enfermée dans le système n_{Tot} les quantités de matière de tous les autres volumes calculées à partir de la pression et de leurs températures respectives (cf. fig. A.1 et Table A.1). n_{Cell} s'écrit alors

$$n_{\text{Cell}} = n_{\text{Tot}} - \frac{1}{M_{\text{He}}} \sum_i \rho(P, T_i) \cdot V_i, \quad (\text{A.1})$$

avec M_{He} la masse molaire de l'hélium.

La quantité de matière d'hélium dans l'aérogel n_{Aero} s'obtient alors en soustrayant à n_{Cell} la quantité de matière d'hélium dans les volumes morts froids V_{mort} (volumes de la cellule, donc à 4 K, non occupés par l'aérogel)

$$n_{\text{Aero}} = n_{\text{Cell}} - \frac{\rho_{\text{Bulk}}(P, T_{\text{Cell}}) \cdot V_{\text{mort}}}{M_{\text{He}}} \quad (\text{A.2})$$

avec

$$\rho_{\text{Bulk}}(P, T) = \begin{cases} \rho(P, T) & \text{si } P < P_{\text{Sat}}(T) \\ \rho_{\text{Vap}}(T) & \text{si } P = P_{\text{Sat}}(T). \end{cases} \quad (\text{A.3})$$

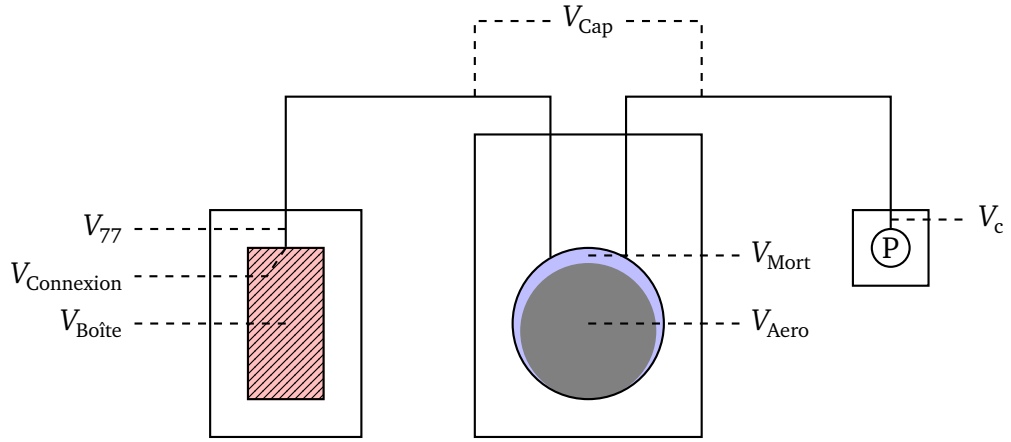


FIGURE A.1 – Répartition des différents volumes du circuit d'hélium

	V (cm ³)	T (K)
Volumes morts de la cellule (V_{Mort})	0.264	$T_{\text{Cell}} \simeq 4 \text{ K}$
Capillaires de connexion (V_{Cap})	10.0	297
Tableaux de vannes (V_{C})	49.9	305
Boîte à température variable ($V_{\text{Boîte}}$)	223.0	$T_{\text{Boîte}} \in [77, 200]$
Volume en permanence à 77 K (V_{77})	0.6	77
Volume entre 77 K et $T_{\text{Boîte}}$ ($V_{\text{Connexion}}$)	0.7	gradient linéaire ¹

TABLE A.1 – Différents volumes du circuit d'hélium. La température de la cellule, T_{Cell} , est mesurée à partir de la pression à la coexistence liquide-gaz en volume.

1. En supposant que l'hélium contenu dans ce capillaire de volume $V_{\text{Connexion}}$ est un gaz parfait ($77 \text{ K} < T < 200 \text{ K}$) dont la température suit un gradient linéaire entre $T_{\text{Boîte}}$ et 77 K, la quantité de matière $n_{\text{Connexion}}$ s'écrit

$$n_{\text{Connexion}} = \frac{PV_{\text{Connexion}}}{R \cdot 77} \cdot \frac{\ln(1+x)}{x} \quad (\text{A.4})$$

avec $x = \frac{T_{\text{Boîte}}}{77} - 1$.

À partir de n_{Aero} , on peut remonter à la moyenne de la densité du fluide confiné dans l'aérogel

$$\rho_{\text{Aero}} = \frac{M_{\text{He}}}{\mathcal{P} V_{\text{Aero}}} \cdot n_{\text{Aero}} \quad (\text{A.5})$$

où \mathcal{P} est la porosité de l'aérogel et V_{Aero} est le volume calculé à partir des dimensions de l'aérogel. La relation (A.5) a été utilisée dans l'annexe E où les isothermes sont tracées en densité. Ce calcul requiert de connaître en plus de tous les volumes et températures des différents volumes du système (Table A.1), la quantité de matière totale n_{Tot} enfermée dans le système (cf. eq. (A.1)). Les résultats de l'annexe E ont été obtenus en mesurant précisément la quantité totale d'hélium introduite dans le circuit à l'aide d'un débitmètre massique.

En définissant la fraction liquide comme étant

$$\Phi(P, T_{\text{Boîte}}) = \frac{\rho_{\text{Aero}}(P, T_{\text{Boîte}}) - \rho_{\text{Bulk}}(P, T_{\text{Cell}})}{\rho_{\text{Liq}}(T_{\text{Cell}}) - \rho_{\text{Bulk}}(P, T_{\text{Cell}})}, \quad (\text{A.6})$$

c'est à dire en supposant que les densités du liquide et du gaz confinés dans l'aérogel sont identiques à celles en volume, le remplissage se termine avec une fraction liquide supérieure à 1. En effet, comme observé par Herman et coll. [8] puis par Fabien Bonnet lors de sa thèse [7], la densité du liquide condensé dans l'aérogel ρ_{Aero} est supérieure à celle en volume ρ_{Liq} à cause de l'attraction du fluide par les brins de silice.

Ce problème peut-être résolu en modifiant n_{Tot} de telle manière que la fraction liquide en fin de remplissage — c'est à dire lorsque la pression et la température de la boîte valent respectivement P^{fin} et $T_{\text{boîte}}^{\text{fin}}$ — soit fixée à 1

$$\rho_{\text{Aero}}(P^{\text{fin}}, T_{\text{Boîte}}^{\text{fin}}) = \rho_{\text{Liq}}(T_{\text{Cell}}). \quad (\text{A.7})$$

Cette transformation peut paraître artificielle. Cependant, la fraction liquide ainsi calculée suppose que l'hélium liquide enlevé (par rapport au cas plein) est peu comprimé par la silice, ce qui est approximativement correct hors du régime de film.

Dans l'ensemble de ce travail les isothermes tracées en fraction liquide sont obtenues grâce à la formule (A.6) en obtenant n_{Tot} comme solution de l'équation (A.7).

Annexe B

Mise en évidence du régime de film

On montre ici qu'aux faibles remplissages, l'hélium est d'abord déposé sous forme de couches liquides à la surface de l'aérogel¹.

De façon générale, le signal optique dans une certaine direction est proportionnel au module au carré de la transformée de Fourier des fluctuations de constante diélectrique dans la dite direction

$$I(\mathbf{q}) \propto |\delta\epsilon(\mathbf{q})|^2 \quad (\text{B.1})$$

La constante diélectrique d'un milieu diélectrique parfait, homogène et isotrope est reliée à la polarisabilité de ses constituants par la relation de Clausius-Mossotti. Dans le cas d'un mélange, ce sont donc les polarisabilités qui sont additives. Dans notre cas, le mélange est constitué de silice, d'hélium liquide et d'hélium gazeux, et la relation s'écrit

$$\frac{\epsilon(\mathbf{r}) - 1}{\epsilon(\mathbf{r}) + 2} = K_{\text{Si}}\Phi_{\text{Si}}(\mathbf{r}) + K_{\text{L}}\Phi_{\text{L}}(\mathbf{r}) + K_{\text{G}}\Phi_{\text{G}}(\mathbf{r}) \quad (\text{B.2})$$

avec $K \equiv \frac{\epsilon-1}{\epsilon+2}$ et $\Phi(\mathbf{r})$ la fraction volumique locale de l'espèce considérée.

On développe

$$f(\epsilon) = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \quad (\text{B.3})$$

au premier ordre en $\delta\epsilon$ autour de $\bar{\epsilon}$, la moyenne sur l'échantillon de ϵ (c.-à-d. $\epsilon = \bar{\epsilon} + \delta\epsilon$).

Au premier ordre,

$$f(\epsilon) = f(\bar{\epsilon} + \delta\epsilon) \quad (\text{B.4})$$

$$= f(\bar{\epsilon}) + \frac{3}{(\bar{\epsilon} + 2)^2} \delta\epsilon \quad (\text{B.5})$$

1. Toute cette discussion est largement inspirée de [62] et [63].

On a donc

$$\delta\epsilon = (f(\epsilon) - f(\bar{\epsilon})) \frac{(\bar{\epsilon} + 2)^2}{3} \quad (\text{B.6})$$

Or d'après la formule (B.2),

$$f(\epsilon) = K_{\text{Si}}\Phi_{\text{Si}} + K_{\text{L}}\Phi_{\text{L}} + K_{\text{G}}\Phi_{\text{G}} \quad (\text{B.7})$$

$$f(\bar{\epsilon}) = K_{\text{Si}}\bar{\Phi}_{\text{Si}} + K_{\text{L}}\bar{\Phi}_{\text{L}} + K_{\text{G}}\bar{\Phi}_{\text{G}} \quad (\text{B.8})$$

$$f(\epsilon) - f(\bar{\epsilon}) = K_{\text{Si}}\delta\Phi_{\text{Si}} + K_{\text{L}}\delta\Phi_{\text{L}} + K_{\text{G}}\delta\Phi_{\text{G}} \quad (\text{B.9})$$

qu'on injecte dans (B.6)

$$\delta\epsilon = (K_{\text{Si}}\delta\Phi_{\text{Si}} + K_{\text{L}}\delta\Phi_{\text{L}} + K_{\text{G}}\delta\Phi_{\text{G}}) \frac{(\bar{\epsilon} + 2)^2}{3} \quad (\text{B.10})$$

Comme $\Phi_{\text{Si}} + \Phi_{\text{L}} + \Phi_{\text{G}} = 1$ et $\bar{\Phi}_{\text{Si}} + \bar{\Phi}_{\text{L}} + \bar{\Phi}_{\text{G}} = 1$, $\delta\Phi_{\text{Si}} + \delta\Phi_{\text{L}} + \delta\Phi_{\text{G}} = 0$. Finalement, en prenant la transformée de Fourier,

$$\delta\epsilon(\mathbf{q}) = \frac{(\bar{\epsilon} + 2)^2}{3} [(K_{\text{Si}} - K_{\text{G}})\delta\Phi_{\text{Si}}(\mathbf{q}) + (K_{\text{L}} - K_{\text{G}})\delta\Phi_{\text{L}}(\mathbf{q})] \quad (\text{B.11})$$

On suppose que lorsque la fraction liquide est encore faible, tout l'hélium liquide se met sous forme de film. Dans ce cas, les fluctuations de densité de liquide sont complètement corrélées aux fluctuations de densité de la silice

$$\delta\Phi_{\text{L}} = \frac{x_{\text{L}}}{x_{\text{Si}}} \delta\Phi_{\text{Si}} \quad (\text{B.12})$$

et l'équation (B.11) s'écrit

$$\delta\epsilon(\mathbf{q}) = \frac{(\bar{\epsilon} + 2)^2}{3} \left[(K_{\text{Si}} - K_{\text{G}}) + (K_{\text{L}} - K_{\text{G}}) \frac{x_{\text{L}}}{x_{\text{Si}}} \right] \delta\Phi_{\text{Si}}(\mathbf{q}) \quad (\text{B.13})$$

Notons $\delta\epsilon_{\text{Si}}$ les fluctuations de constante diélectrique pour l'aérogel sec ($x_{\text{L}} = 0$)

$$\delta\epsilon_{\text{Si}}(\mathbf{q}) = \frac{(\bar{\epsilon}_{\text{Si}} + 2)^2}{3} (K_{\text{Si}} - K_{\text{G}}) \delta\Phi_{\text{Si}}(\mathbf{q}) \quad (\text{B.14})$$

On a alors

$$\frac{\delta\epsilon(\mathbf{q})}{\delta\epsilon_{\text{Si}}(\mathbf{q})} = \frac{(\bar{\epsilon} + 2)^2}{(\bar{\epsilon}_{\text{Si}} + 2)^2} \frac{(K_{\text{Si}} - K_{\text{G}}) + (K_{\text{L}} - K_{\text{G}}) \frac{x_{\text{L}}}{x_{\text{Si}}}}{(K_{\text{Si}} - K_{\text{G}})} \quad (\text{B.15})$$

$$= \frac{(\bar{\epsilon} + 2)^2}{(\bar{\epsilon}_{\text{Si}} + 2)^2} \left[1 + \frac{K_{\text{L}} - K_{\text{G}}}{K_{\text{Si}} - K_{\text{G}}} \frac{x_{\text{L}}}{x_{\text{Si}}} \right] \quad (\text{B.16})$$

Les valeurs moyennes sur l'échantillon des constantes diélectriques $\bar{\epsilon}$ et $\bar{\epsilon}_{\text{Si}}$ peuvent être calculées avec Clausius-Mossotti (B.2) :

$$\frac{\bar{\epsilon} - 1}{\bar{\epsilon} + 2} = K_{\text{Si}} \bar{\Phi}_{\text{Si}} + K_{\text{L}} \bar{\Phi}_{\text{L}} + K_{\text{G}} \bar{\Phi}_{\text{G}} \quad (\text{B.17})$$

$$\frac{\bar{\epsilon}_{\text{Si}} - 1}{\bar{\epsilon}_{\text{Si}} + 2} = K_{\text{Si}} \bar{\Phi}_{\text{Si}} + K_{\text{G}} \bar{\Phi}_{\text{G}} \quad (\text{B.18})$$

Pour l'hélium liquide à 4.2 K, l'indice optique n vaut $n = 1.0243$ [32]. On fait l'approximation que $\epsilon - 1 \propto \rho$. On a donc quel que soit l'état liquide ou gazeux,

$$\epsilon = 1 + \frac{\rho}{\rho_{\text{L}}(4.2 \text{ K})} (\epsilon_{\text{L}}(4.2 \text{ K}) - 1) \quad (\text{B.19})$$

A $T = 4.4 \text{ K}$, cela donne des ϵ_{G} et ϵ_{L} tels que $K_{\text{G}} = 0.00262$ et $K_{\text{L}} = 0.01560$. Or $K_{\text{Si}} = 0.284$, bien plus grand que les deux valeurs pour l'hélium, donc les relations (B.17) et (B.18) sont approximativement égales, et on peut simplifier la relation (B.16)

$$\frac{\delta \epsilon(\mathbf{q})}{\delta \epsilon_{\text{Si}}(\mathbf{q})} = 1 + \frac{K_{\text{L}} - K_{\text{G}}}{K_{\text{Si}} - K_{\text{G}}} \frac{x_{\text{L}}}{x_{\text{Si}}} \quad (\text{B.20})$$

Finalement, on peut écrire que le rapport des signaux optiques (B.1)

$$\frac{I}{I_{\text{Si}}} = \left(1 + \frac{K_{\text{L}} - K_{\text{G}}}{K_{\text{Si}} - K_{\text{G}}} \frac{x_{\text{L}}}{x_{\text{Si}}} \right)^2 \quad (\text{B.21})$$

Comme $\frac{1}{x_{\text{Si}}} \frac{K_{\text{L}} - K_{\text{G}}}{K_{\text{Si}} - K_{\text{G}}} \approx 1$ pour un aérogel à 95 % à 4.4 K, on peut développer (B.21) pour les petits x_{L}

$$\frac{I}{I_{\text{Si}}} - 1 = 2 \cdot \frac{K_{\text{L}} - K_{\text{G}}}{K_{\text{Si}} - K_{\text{G}}} \frac{x_{\text{L}}}{x_{\text{Si}}} \quad (\text{B.22})$$

Annexe C

Critical scaling d'une fonction du paramètre d'ordre

Nous donnons ici quelques éléments préliminaires permettant de justifier pourquoi il nous semble impossible d'observer un comportement critique en faisant du *critical scaling* sur les courbes de signal optique.

Pour l'illustrer, nous effectuons quelques tests en se basant sur les résultats obtenus dans le cadre du traitement en champ moyen du RFIM à $T = 0$ [64]. La raideur des courbes d'aimantation dépend du désordre R , et en dessous d'un certain désordre R_c , les courbes ont une partie verticale. Elles vérifient la relation de *scaling*

$$M(r, h) \sim |r|^\beta \mathcal{M}_\pm \left(\frac{h}{|r|^{\beta\delta}} \right) \quad (\text{C.1})$$

avec $r = \frac{R_c - R}{R}$, $h = H - H_c(R_c)$ et \mathcal{M}_\pm la fonction universelle de *scaling* (dépendant du signe de r). $H_c(R_c)$ est la valeur (non universelle) du champ magnétique pour laquelle la courbe d'aimantation a une pente infinie. En champ moyen, $H_c(R_c) = 0$.

La fonction universelle de *scaling* peut se calculer analytiquement pour le champ moyen, et on représente \mathcal{M}_-^1 sur la figure C.1.

Cette fonction \mathcal{M}_- permet alors de remonter aux courbes d'aimantation pour différentes valeurs de $r < 0$, sachant que $\beta = 1/2$ et $\delta = 3$ en champ moyen. On en trace quelques-unes sur la figure C.2. Ces courbes d'aimantation vérifient par construction la relation de *scaling* (C.1) pour $\beta = 1/2$ et $\delta = 3$, comme on peut le voir sur la figure C.3.

On introduit maintenant une fonction $M \mapsto \text{obs}(M)$ qui est la grandeur à laquelle on a accès avec notre instrument de mesure. Le but est de vérifier si

1. $r < 0$ est le domaine sur lequel on travaille lorsque $T > T^*$ dans nos expériences.

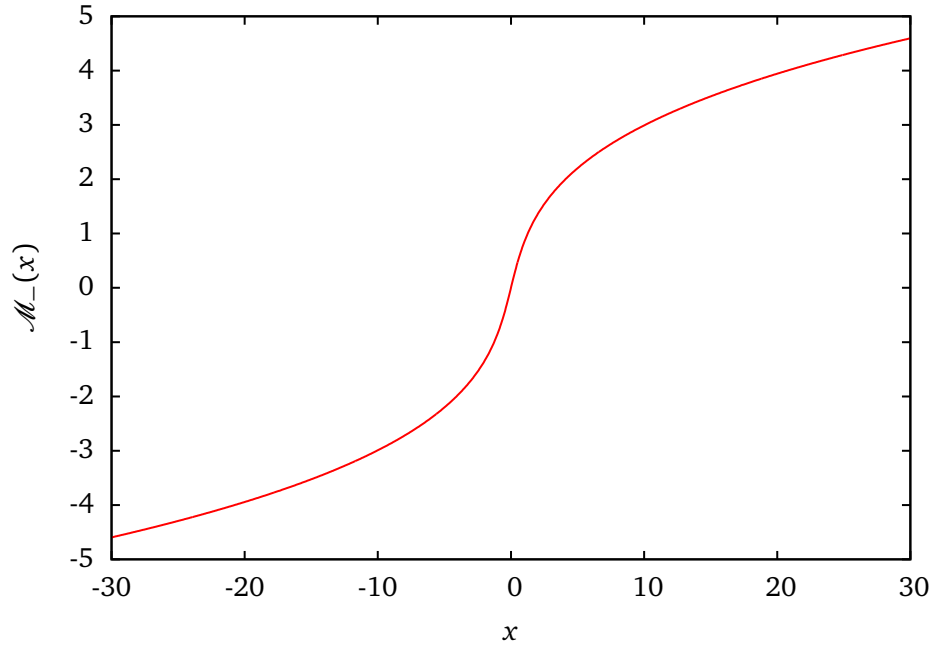


FIGURE C.1 – fonction universelle de *scaling* pour $r < 0$.

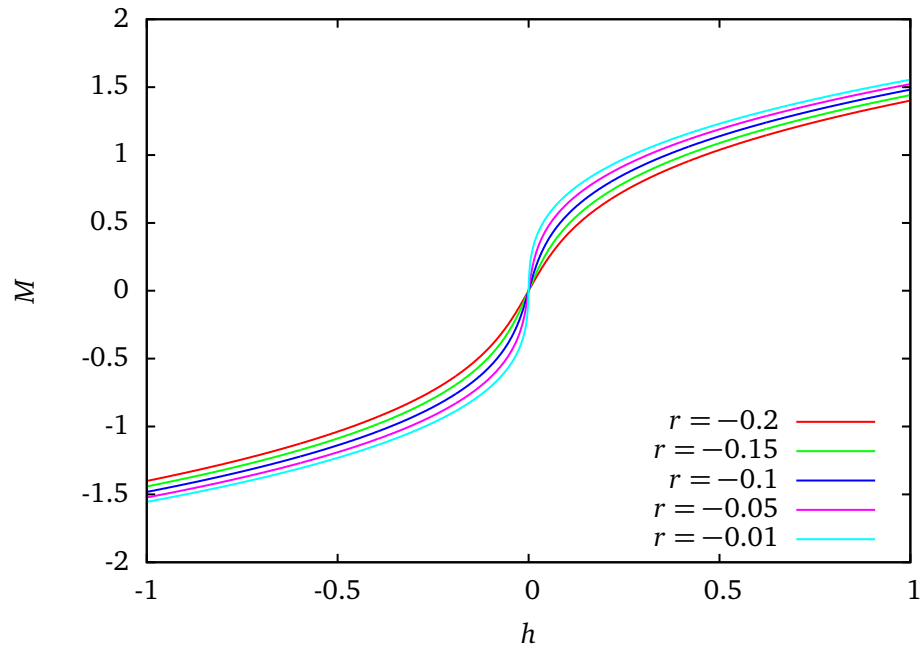


FIGURE C.2 – Courbes d'aimantation déduites de la fonction universelle de *scaling* pour $r < 0$.

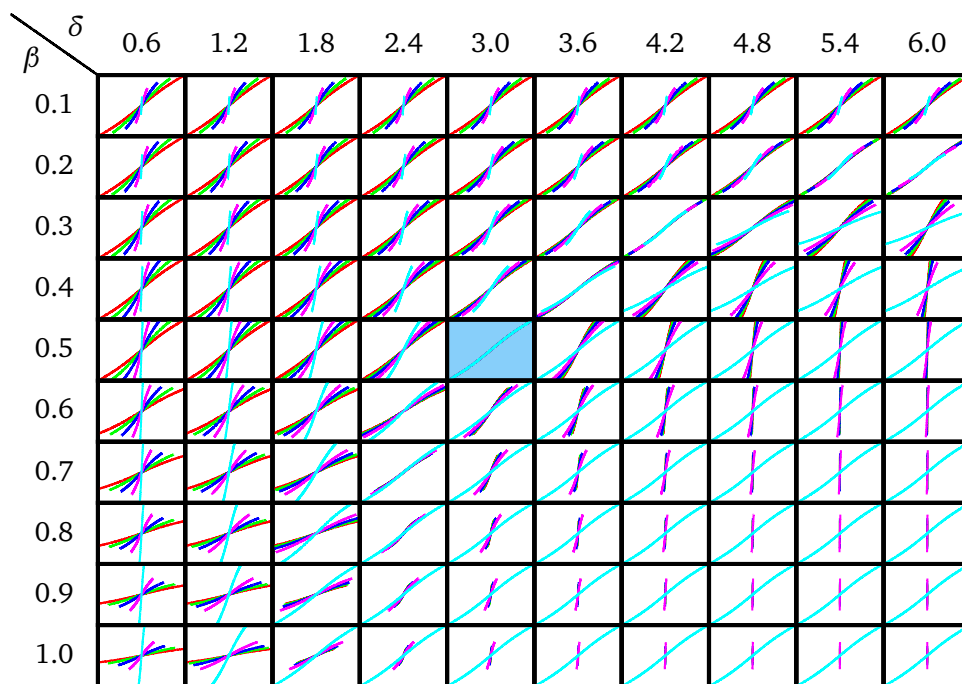


FIGURE C.3 – *Critical scaling* des courbes d'aimantation du $T = 0$ RFIM en champ moyen. Le *data collapse* fonctionne par construction puisque les courbes d'aimantation ont été calculées par la fonction universelle.

il est possible de retrouver un comportement critique en effectuant un *critical scaling* sur $\text{obs}(M)$ en fonction de la forme que prend la fonction.

Voici les différents cas étudiés :

- $\text{obs}(M) = 2M$ (fig. C.4),
- $\text{obs}(M) = M + 0.1$ (fig. C.5),
- $\text{obs}(M) = M + 0.05 \cdot (\text{rand}(0, 1) - 0.5)$ (fig. C.6),
- $\text{obs}(M) = M^2$ (fig. C.7),
- $\text{obs}(M) = \sin(10 \cdot M)$ (fig. C.8),
- $\text{obs}(M) = \cos(M)$ (fig. C.9),
- $\text{obs}(M) = (2 + M)(2 - M)$ (fig. C.10),
- $\text{obs}(M) = (2 + M)(2 - M) - 4$ (fig. C.11).

Lorsque le *data collapse* est concluant, on colorie en bleu la case de la figure correspondante.

Ainsi, on remarque qu'on retrouve parfaitement le comportement critique si on mesure λM , M^α , M plus un bruit ou $(2 + M)(2 - M) - 4$ éventuellement avec des exposants critiques modifiés pour M^α et $(2 + M)(2 - M) - 4$. En effet, en partant de la relation de *scaling* (C.1), on trouve facilement par exemple

$$\frac{\lambda M(r, h)}{|r|^\beta} \sim \mathcal{M}' \left(\frac{h}{|r|^{\beta\delta}} \right) \text{ avec } \mathcal{M}' = \lambda \mathcal{M}, \quad (\text{C.2})$$

ou

$$\frac{M^\alpha(r, h)}{|r|^{\beta'}} \sim \mathcal{M}' \left(\frac{h}{|r|^{\beta'\delta'}} \right) \text{ avec } \begin{cases} \beta' &= \alpha\beta \\ \delta' &= \delta/\alpha \\ \mathcal{M}' &= \mathcal{M}^\alpha \end{cases} \quad (\text{C.3})$$

On retrouve un comportement critique autour de 0 pour $\sin(M)$, qu'on comprend car $\sin(M) \sim M$ autour de 0.

Par contre, on ne trouve pas de comportement critique si on mesure $M + \lambda$, $\cos(M)$ ou $(2 + M)(2 - M)$. Ces résultats nous poussent à penser que le signal optique, qui est une fonction *en cloche* de la fraction liquide ne permettra pas de retrouver un comportement critique en effectuant un *data collapse*.

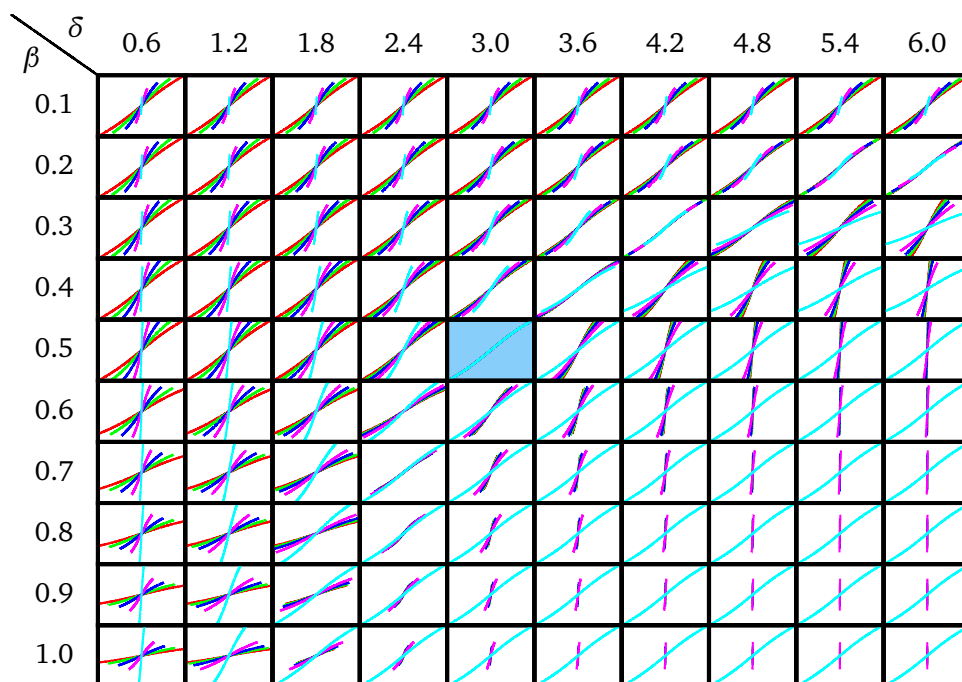


FIGURE C.4 – $\text{obs}(M) = 2M$

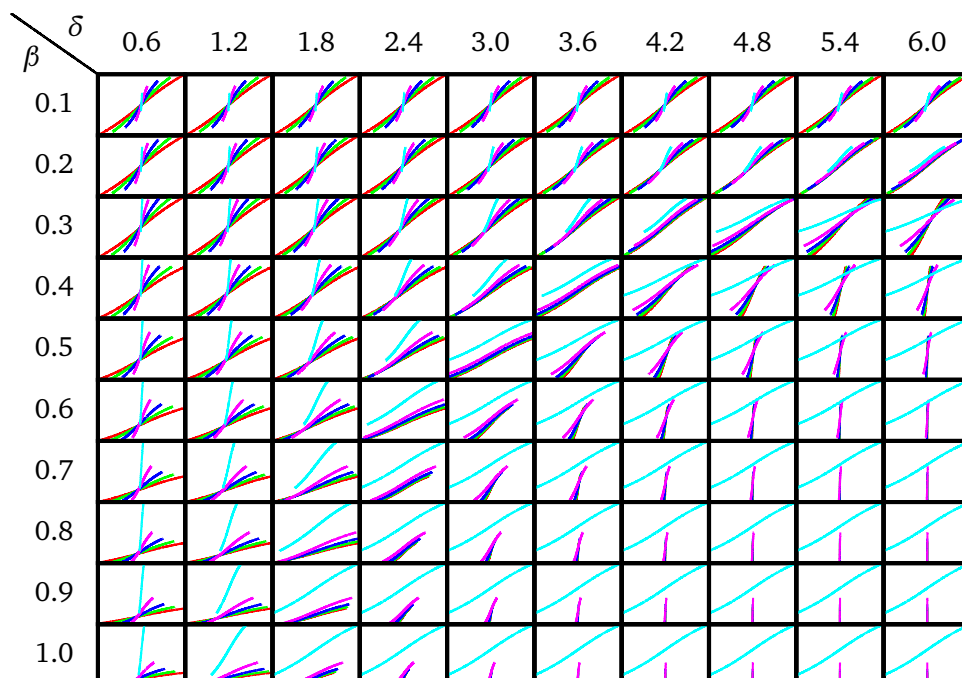


FIGURE C.5 – $\text{obs}(M) = M + 0.1$

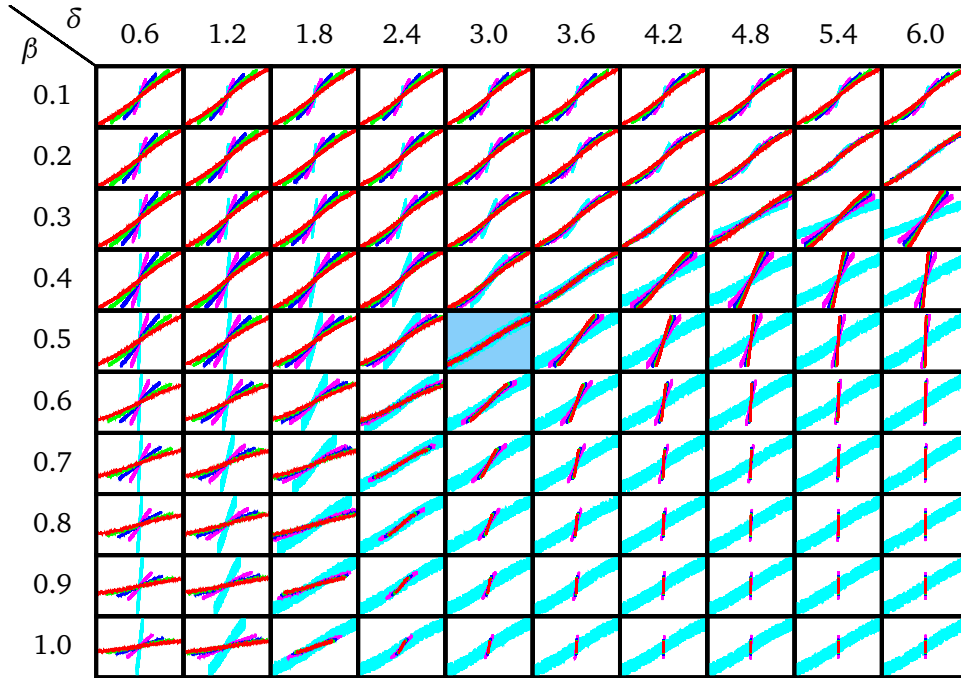


FIGURE C.6 – $\text{obs}(M) = M + 0.05 \cdot (\text{rand}(0, 1) - 0.5)$

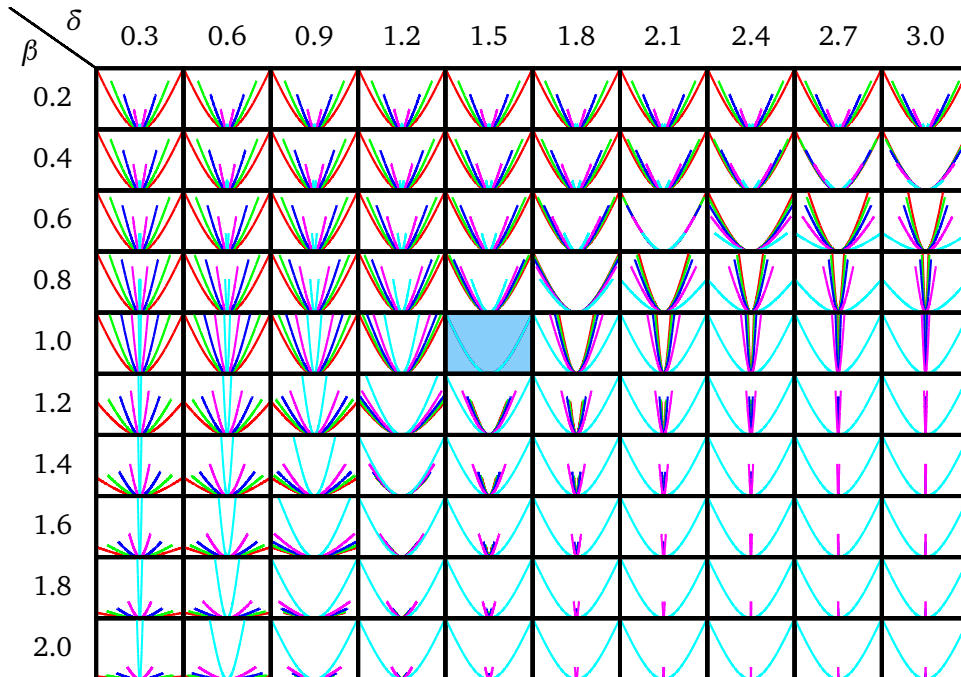
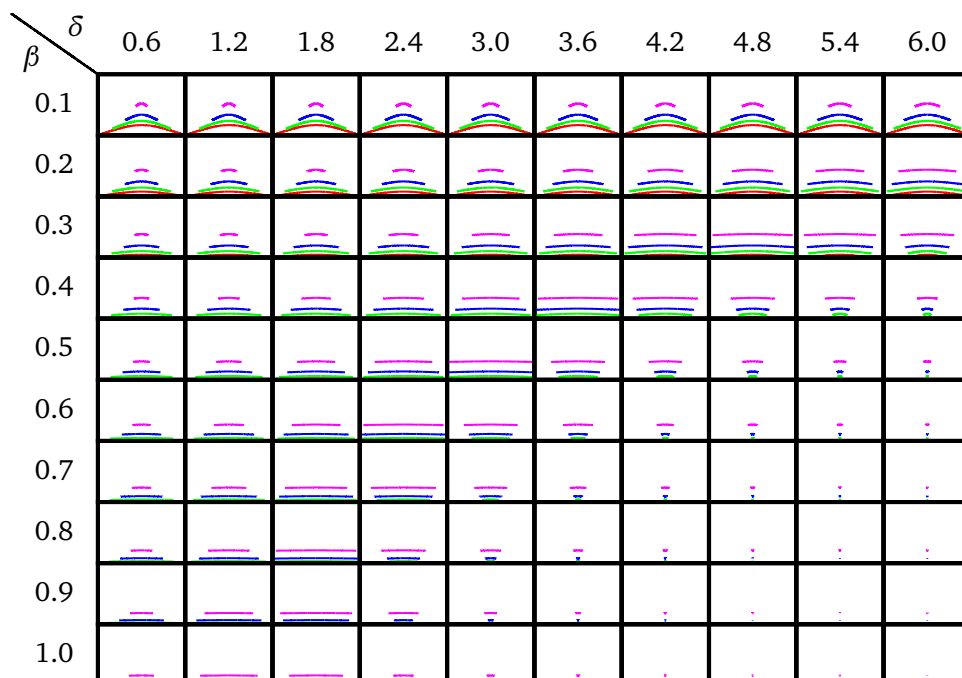
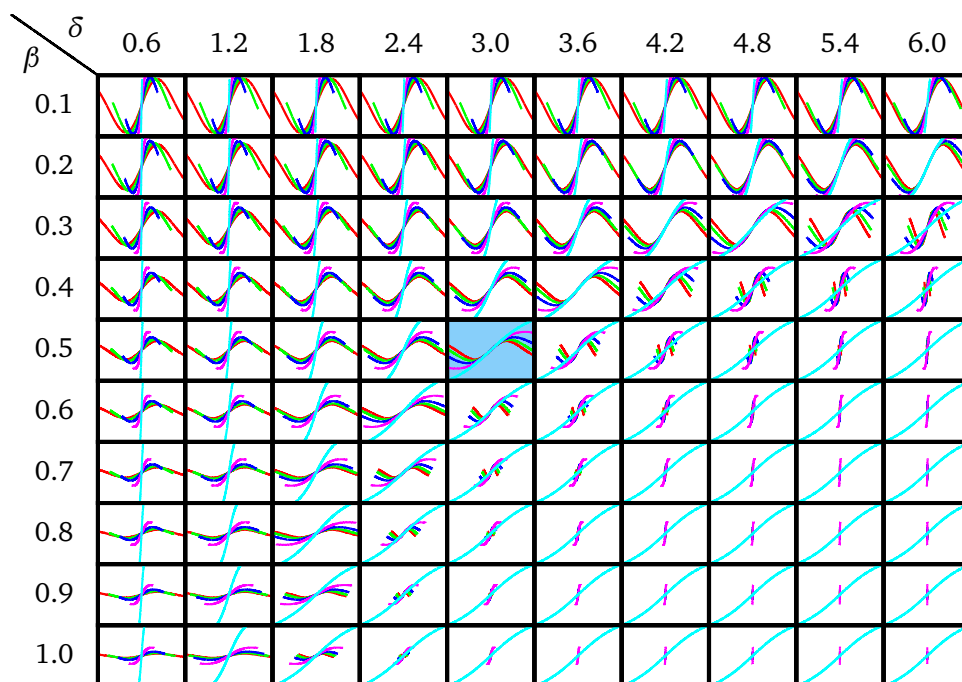


FIGURE C.7 – $\text{obs}(M) = M^2$



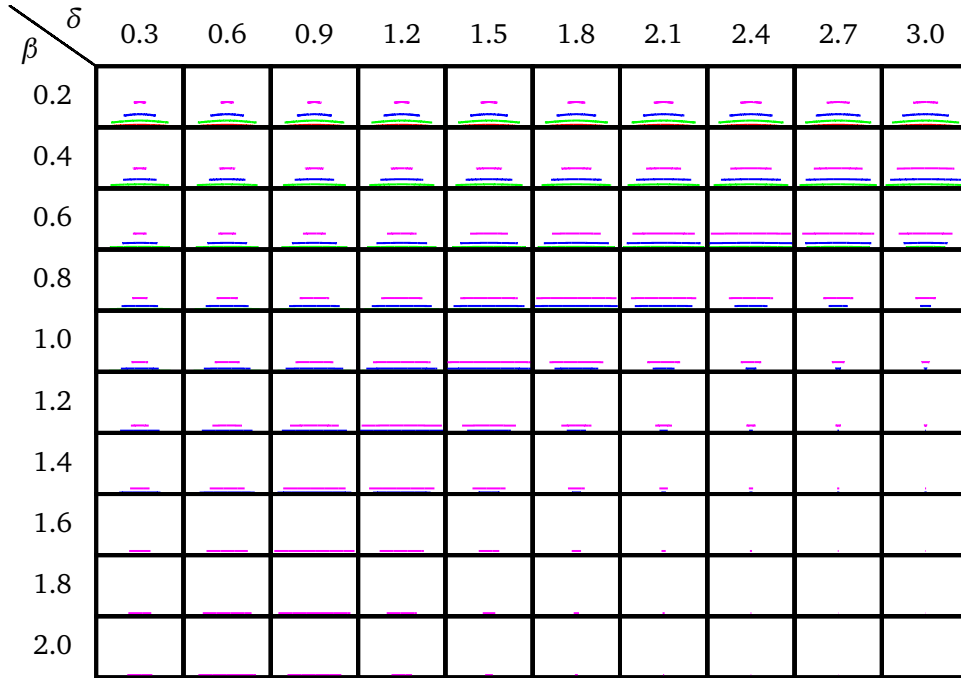


FIGURE C.10 – $\text{obs}(M) = (2 + M)(2 - M)$

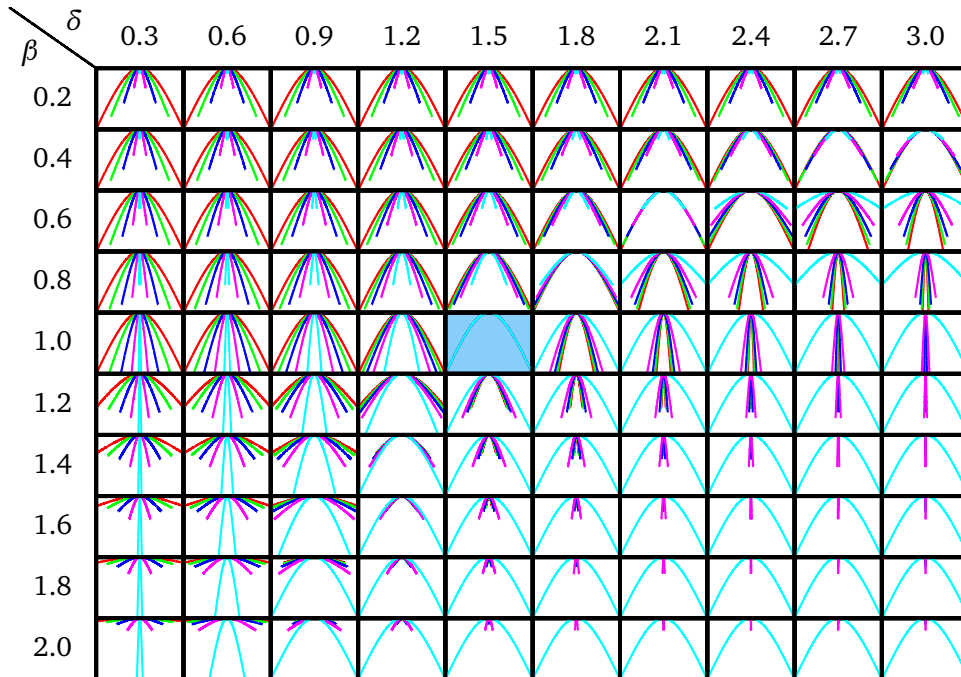


FIGURE C.11 – $\text{obs}(M) = (2 + M)(2 - M) - 4$

Annexe D

Démonstration du RPM pour le RFIM athermique

Nous reproduisons ici la démonstration du RPM pour le RFIM à température nulle issue de la référence [10].

Après avoir introduit une relation d'ordre partielle sur les configurations de spins, nous démontrons l'*interdiction de dépasser*, un résultat qui nous sera utile pour la démonstration du RPM proprement dite.

Relation d'ordre partielle. Soient deux configurations de N spins $\mathbf{S} = \{s_1, \dots, s_N\}$ et $\mathbf{R} = \{r_1, \dots, r_N\}$. On dira que $\mathbf{S} \leq \mathbf{R}$ si $\forall i \in \llbracket 1, N \rrbracket, s_i \leq r_i$. Cette relation est une relation d'ordre partielle sur l'ensemble des configurations du système.

Démonstration. La relation est réflexive

$$\mathbf{S} \leq \mathbf{S}, \quad (\text{D.1})$$

antisymétrique

$$(\mathbf{S} \leq \mathbf{R} \text{ et } \mathbf{R} \leq \mathbf{S}) \Rightarrow \mathbf{S} = \mathbf{R}, \quad (\text{D.2})$$

et transitive

$$(\mathbf{S} \leq \mathbf{R} \text{ et } \mathbf{R} \leq \mathbf{Q}) \Rightarrow \mathbf{S} \leq \mathbf{Q}. \quad (\text{D.3})$$

C'est donc une relation d'ordre.

Deux configurations quelconques ne peuvent pas forcément être ordonnées par cette relation d'ordre (par exemple $\uparrow\downarrow$ et $\downarrow\uparrow$) : elle est donc partielle. \square

Interdiction de dépasser. Soient deux systèmes de spins d'Ising ferromagnétiques $\mathbf{S}(t)$ et $\mathbf{R}(t)$ évoluant sous les champs extérieurs $H_S(t)$ et $H_R(t)$ respectivement. Si

- $\mathbf{S}(0) \leq \mathbf{R}(0)$
- $\forall t, H_S(t) \leq H_R(t)$

alors $\forall t, \mathbf{S}(t) \leq \mathbf{R}(t)$

Démonstration. Supposons qu'il existe un temps t tel que $\mathbf{S}(t)$ ne soit pas inférieur ou égal à $\mathbf{R}(t)$. Cela implique qu'il existe un premier site i où $s_i(t) > r_i(t)$. Le champ local au spin i est donc supérieur dans la configuration \mathbf{S} par rapport à la configuration \mathbf{R} : $f_{Si}(t) > f_{Ri}(t)$. Or ce champ s'écrit comme la somme du champ extérieur, du champ aléatoire au site i et de l'interaction avec les plus proches voisins

$$f_{Si}(t) = H_S(t) + h_i + J \sum_{j \text{ plus proche voisin de } i} s_j(t) \quad (\text{D.4})$$

$$f_{Ri}(t) = H_R(t) + h_i + J \sum_{j \text{ plus proche voisin de } i} r_j(t) \quad (\text{D.5})$$

Comme le site i est le premier pour lequel un spin de \mathbf{S} est supérieur à un spin de \mathbf{R} ,

$$J \sum_{j \text{ plus proche voisin de } i} [s_j(t) - r_j(t)] \leq 0 \quad (\text{D.6})$$

car $J > 0$ (spins d'Ising ferromagnétiques) et comme

$$H_S(t) - H_R(t) \leq 0 \quad (\text{D.7})$$

on a donc $f_{Si}(t) - f_{Ri}(t) \leq 0$, ce qui est absurde. Il est donc effectivement interdit de dépasser. \square

Nous utilisons à présent ce théorème pour démontrer le RPM.

RPM. En faisant évoluer le champ extérieur entre H_i et H_f (sans restriction sur le signe de $H_i - H_f$) et en ne sortant jamais de l'intervalle $[H_i, H_f]$ (ou $[H_f, H_i]$), l'état final du système (lorsque $H = H_f$) ne dépend pas du chemin parcouru entre H_i et H_f .

Démonstration. On considère trois configurations de spins \mathbf{S}_1 , \mathbf{S}_2 et \mathbf{S}_3 telles qu'à l'instant $t = 0$, ces trois configurations sont égales. En particulier, on a donc $\mathbf{S}_1(0) \leq \mathbf{S}_2(0) \leq \mathbf{S}_3(0)$.

- Au système 1, on fait subir l'évolution en champ A–C–D (définie sur la figure D.1),

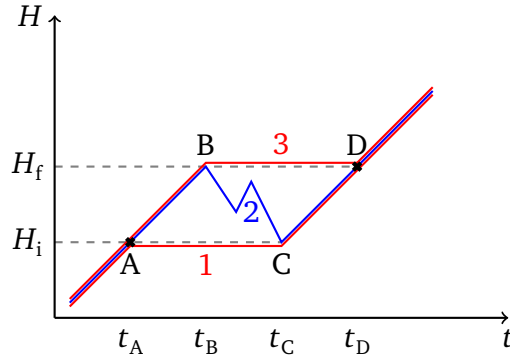


FIGURE D.1 – Trois évolutions du champ extérieur en fonction du temps utiles pour la démonstration du RPM.

- Au système 2, on fait subir l'évolution en champ A–B–C–D,
- Au système 3, on fait subir l'évolution en champ A–B–D.

On a donc $\forall t, H_1(t) \leq H_2(t) \leq H_3(t)$. Comme

- $S_2(t_B) = S_3(t_B)$ et
- $S_3(t_B) = S_3(t_D)$,

on a donc $S_2(t_B) = S_3(t_D)$. **Supposons que l'évolution se fait de manière adiabatique.** Les évolutions en champ H_1 et H_3 sont donc identiques (elles ne diffèrent que dans leurs pauses). Par conséquent, au point D, $S_1(t_D) = S_3(t_D)$. Comme il est interdit de se dépasser, on a en particulier $S_1(t_D) \leq S_2(t_D) \leq S_3(t_D)$ donc $S_1(t_D) = S_2(t_D) = S_3(t_D)$.

Finalement, on a donc $S_2(t_B) = S_2(t_D)$. □

Annexe E

Relaxations thermiques à proximité du point critique bulk

Les expériences de Wong et Chan [3] de condensation d'hélium 4 dans des aérogels de silice ont conclu à une véritable transition de phase à l'équilibre, avec un point critique déplacé et des exposants critiques modifiés par rapport au *bulk* à cause de la présence de désordre. Des conclusions similaires ont été tirées à la suite d'expériences de condensation d'azote dans un aérogel [4] ou de séparation de phase du mélange binaire eau-acide isobutyrique également dans un aérogel [40]. Néanmoins, les résultats expérimentaux obtenus depuis ont montré que la transition liquide gaz de l'hélium 4 dans un aérogel de silice était fortement hystérétique [38, 65, 8, 42], mettant à mal l'interprétation faite dans les références [3, 4, 40].

Dans cette annexe, nous nous intéressons au comportement aux températures proche et au-delà de la fermeture de l'hystérésis. Nous présentons une analyse des relaxations thermiques de notre système qui permettent de réinterpréter certains résultats de la littérature¹.

Sommaire

E.1	Approche vers l'équilibre	152
E.1.1	Relaxations thermiques	152
E.1.2	Relaxations lentes	153
E.1.3	Fermeture de l'hystérésis et équilibre	156
E.2	Signal optique à l'adsorption – Adsorption critique	156
E.3	Bilan	160

1. Les résultats de ce chapitre sont résumés dans [66]

E.1 Approche vers l'équilibre

Comme nous l'avons vu dans les chapitres 1 et 3, lors d'isothermes de condensation ou d'évaporation pour des températures entre 4.40 K et 5.06 K, le système est fortement hystérétique, donc hors d'équilibre. Les barrières d'énergie sont trop hautes pour être franchies, et le système n'évolue que lorsqu'un minimum local cesse d'être suite à une variation de potentiel chimique. Le système tombe alors dans l'état métastable le plus proche.

Une étude en température réalisée dans le cadre du modèle de Kierlik et coll. [29] montre que l'hystérésis se ferme à une température inférieure à T_c , et ce sans faire intervenir de fluctuations thermiques. L'effet de la température dans le modèle se borne à modifier la forme du paysage d'énergie libre.

Néanmoins, si la hauteur des barrières diminue de telle sorte qu'elle devient comparable à l'énergie thermique disponible, le système peut alors passer d'un état métastable à l'autre par activation thermique sur des échelles de temps accessibles expérimentalement.

E.1.1 Relaxations thermiques

Nous avons réalisé des isothermes d'adsorption et de désorption à des températures proches de T_c ² (fig. E.1). On a effectué des pauses régulièrement. On a pu tracer la densité d'hélium (et non uniquement la fraction liquide) en connaissant précisément la quantité d'hélium enfermée dans le système (cf. § 2.3.1 (p. 38) et annexe A). On trace les isothermes d'adsorption entre $T = 5.15$ K et 5.18 K en fonction de la différence à la pression de vapeur saturante.

À toutes les températures tracées, on remarque une hystérésis dynamique entre la condensation (rouge) et l'évaporation (vert). Cette hystérésis dynamique s'explique à plus basse température par des effets thermiques dus à la chaleur latente de condensation et d'évaporation. Au cours de la condensation, processus exothermique, de la chaleur est libérée au sein de l'échantillon et est évacuée vers la cellule. L'aérogel est donc plus chaud que la cellule. Le processus inverse se produit à l'évaporation. Cette source ou ce puits de chaleur peut se mesurer en traçant la puissance de chauffage W_h nécessaire pour réguler la cellule en température (fig. E.2(a)).

Lorsqu'on stoppe la condensation ou l'évaporation, le système relaxe. Il n'y a plus de flux de chaleur entre l'aérogel et la cellule, et la température au sein

2. Ces expériences ont été réalisées durant la thèse de Fabien Bonnet.

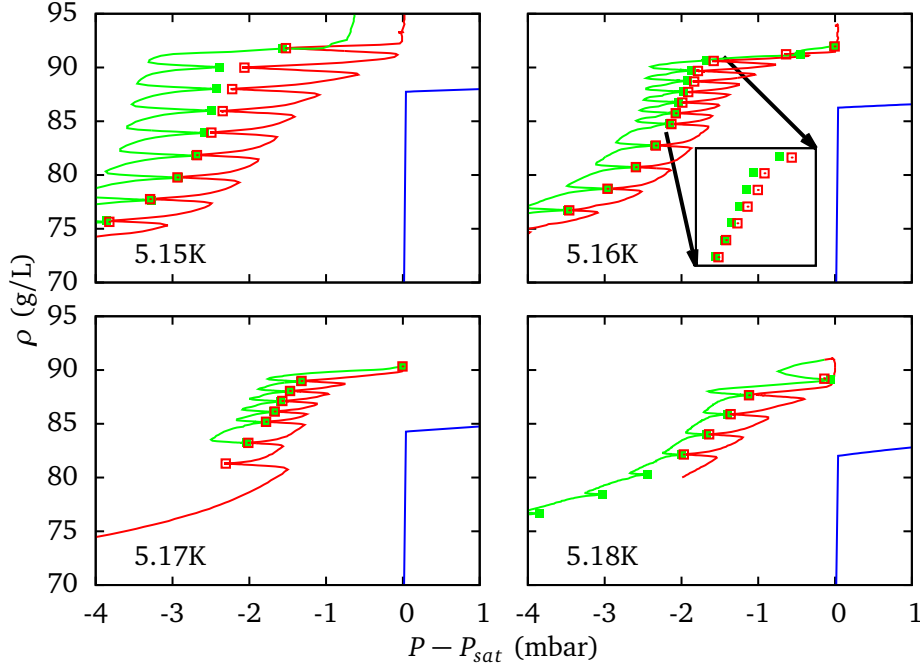


FIGURE E.1 – Isothermes dans B102 à proximité de T_c

de l'aérogel redevient égale à celle de la cellule. On vérifie sur la figure E.1 que l'hystérésis statique disparaît à T_{ch} compris entre 5.16 K et 5.17 K pour cet échantillon.

On peut vérifier que ce phénomène est d'origine thermique à basse température en traçant la relaxation de pression ainsi que la puissance de chauffage de la régulation de la cellule (fig. E.2(b)). A $T = 4.8$ K, la pression et la puissance de chauffe de la cellule relaxent exponentiellement avec un temps caractéristique similaire de l'ordre de 4 à 5 min. Ce temps est du même ordre de grandeur que le temps diffusion de la chaleur dans une couche de liquide de même épaisseur que l'aérogel (3.7 mm)³. De plus, si on change la température de la cellule au cours d'une isotherme d'adsorption, le décalage en pression est comparable à la variation de pression de vapeur saturante.

E.1.2 Relaxations lentes

On étudie ces relaxations après une pause dans la condensation à des températures de part et d'autre de la température de fermeture du cycle d'hystérésis T_{ch} (fig. E.3). On remarque que le temps sur lequel la puissance de chauffage

3. D'après [67], à 4.2 K, $\rho_L = 0.125 \text{ g.cm}^{-3}$, $\lambda_L = 0.271 \text{ mW.cm}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et $C_{pL} = 4.48 \text{ J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$, donc $D \approx 2.10^3 \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$

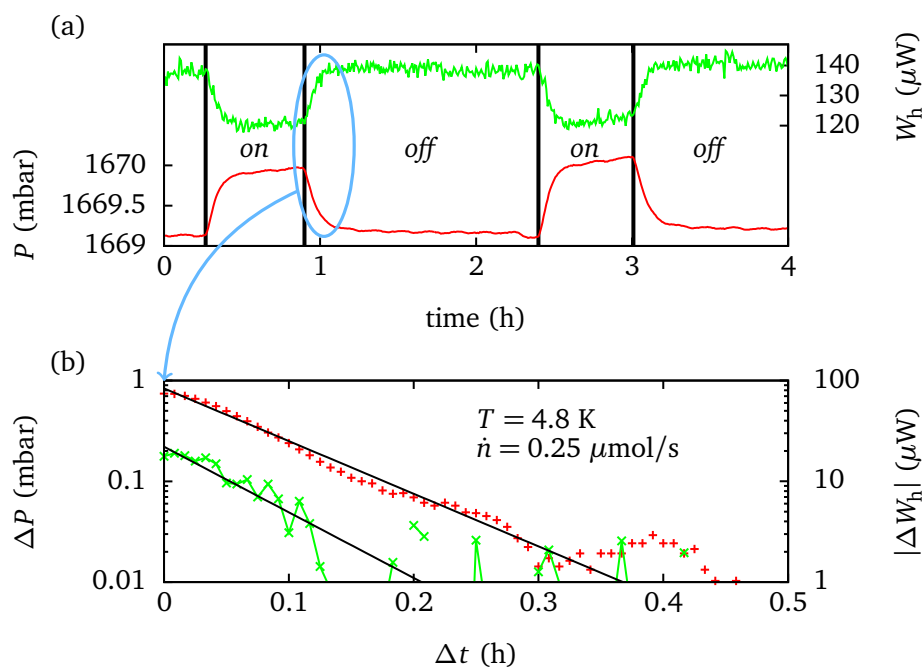


FIGURE E.2 – (a) Pression (P) et puissance de chauffe (W_h) lorsque le débit est successivement nul (*off*) et non-nul (*on*) au cours d’une isotherme d’adsorption à $T = 4.8$ K. (b) Relaxation de la pression (+) et de la puissance de chauffe (x) au cours d’une pause juste après avoir stoppé l’injection. L’ajustement montre que la relaxation est exponentielle pour les deux grandeurs, avec un temps caractéristique similaire (entre 4 et 5 min).

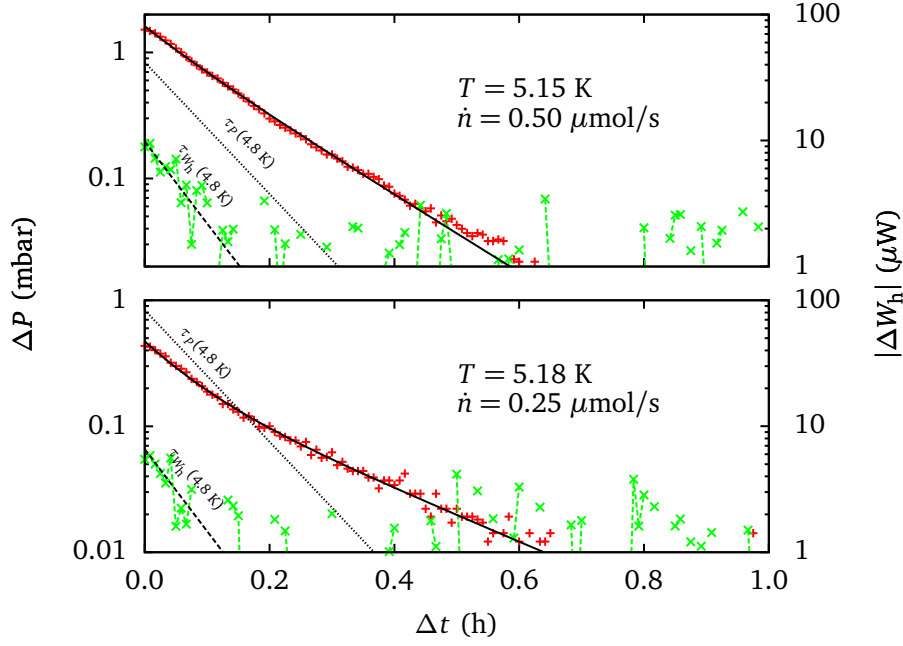


FIGURE E.3 – Relaxations de pression et de puissance de chauffe

décroît est similaire à sa valeur à 4.8 K. On ajuste la fonction

$$W_h^T(t) = W_0^T + W_1^T \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_{W_h}^{4.8K}}\right) \quad (\text{E.1})$$

sur les données expérimentales. Les paramètres d'ajustements sont W_0^T et W_1^T (on a utilisé le temps de relaxation trouvé à 4.8 K). L'accord avec les données expérimentales est plutôt bon.

Par contre, le temps de relaxation de la pression est plus long. On a ajusté une somme de deux exponentielles

$$P^T(t) = P_0^T + P_1^{4.8K} \frac{W_1^T}{W_1^{4.8K}} \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_{W_h}^{4.8K}}\right) + P_1^T \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_P^T}\right) \quad (\text{E.2})$$

sur la relaxation de pression. Les paramètres d'ajustements sont P_0^T , P_1^T et τ_P^T . Les autres grandeurs sont issues des ajustements de la puissance de chauffage à la température considérée et à 4.8 K. La première exponentielle correspond au terme de relaxation thermique. Elle est donc proportionnelle à l'amplitude de la relaxation de la puissance de chauffage, et décroît avec le même temps caractéristique quelle que soit la température. La deuxième exponentielle cor-

respond à des relaxations plus lentes.

$$\tau_p^{5.15\text{K}} \approx 8 \text{ min} \quad (\text{E.3})$$

$$\tau_p^{5.18\text{K}} \approx 12 \text{ min} \quad (\text{E.4})$$

Ces exponentielles plus lentes sont cohérentes avec l'existence de barrières d'énergie qui peuvent être franchies.

Le passage de ces barrières d'énergie doit s'accompagner de relaxations lentes lorsque l'énergie thermique disponible commence à être comparable à la hauteur des barrières d'énergie. On pourrait s'attendre à ce que le temps de relaxation soit plus faible lorsque les barrières d'énergie sont moins hautes. On trouve ici le résultat contraire. Pour $T = 5.15 \text{ K}$, l'hystérésis est encore ouverte, ce qui signifie que toutes les barrières ne peuvent être franchies. Par contre, pour $T = 5.18 \text{ K}$, l'hystérésis se ferme, et $\tau_p^{5.18\text{K}} > \tau_p^{5.15\text{K}}$ nous montre en fait que certaines barrières infranchissables sur la durée d'observation à 5.15 K le deviennent à 5.18 K .

E.1.3 Fermeture de l'hystérésis et équilibre

Nous avons vu que l'hystérésis entre la condensation et l'évaporation se ferme à $5.16 \text{ K} < T_{\text{ch}} < 5.17 \text{ K}$ pour cet échantillon, soit entre 25 et 35 mK en-dessous de T_c . Ces résultats sont en accord avec [8] pour un aérogel similaire.

Au-dessus de T_{ch} , les isothermes ne présentent pas de plateau de pression, comme on s'y attendrait pour une transition de phase du premier ordre, et comme cela a été observé pour l'hélium dans un aérogel par [3]. On ne peut donc pas observer dans ce système la transition de phase à l'équilibre modifiée par le désordre. Le domaine où celle-ci peut exister se trouve à des températures plus basses que T_{ch} , et est donc inaccessible. Ce système ne permet donc pas d'observer le comportement critique d'une transition de phase à l'équilibre en présence de désordre (RFIM à l'équilibre).

E.2 Signal optique à l'adsorption – Adsorption critique

Nous avons effectué des mesures de diffusion de la lumière pour ces températures. Ces mesures mettent en évidence le phénomène d'adsorption critique, et permettent de réinterpréter certaines expériences d'adsorption de fluides critiques.

Sur la figure E.4, nous traçons l'intensité diffusée à 45° par rapport à la direction incidente au cours des isothermes d'adsorption de la figure E.1. On

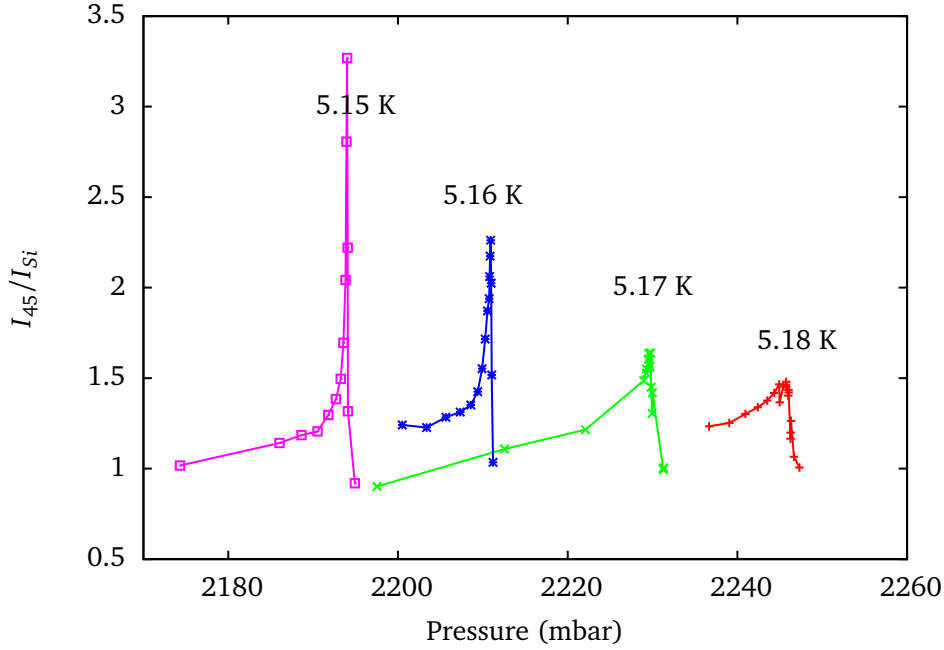


FIGURE E.4 – Signal optique à 45° à l'adsorption dans B102 autour de T_{ch} . Les données sont tracées en fonction de la pression.

constate que le signal optique passe par un maximum au cours de l'isotherme, en accord avec l'interprétation en terme de croissance des domaines liquides et de décroissance des domaines gazeux. On s'attend donc à ce que ce signal optique diminue lorsque $T \rightarrow T_c$, puisque le signal est alors une fonction croissante de la différence d'indice optique entre le liquide et le gaz. C'est effectivement ce qu'on observe entre 5.15 K et 5.18 K.

Comme cette différence s'annule à T_c , on s'attend donc à un signal plat au-delà de T_c . Ce n'est pas ce qu'on observe. Nous avons tracé l'intensité diffusée à l'adsorption pour deux températures autour de T_c sur la figure E.5. On observe que même pour $T = 5.25$ K $> T_c$, le pic dans l'intensité diffusée subsiste, bien qu'il n'existe plus qu'une seule phase *bulk*. Celui-ci ne peut donc pas être expliqué par la croissance de domaines liquides et la décroissance de domaines gazeux.

Ce pic résulte en fait de l'attraction de l'hélium par la silice combinée avec la compressibilité importante du fluide autour du point critique. Ce phénomène d'adsorption critique a été décrit par Fisher et de Gennes en 1978 [68]. Cette couche d'hélium autour des brins de silice a pour effet d'augmenter le signal optique, comme cela a été décrit au paragraphe 3.2.3 (p. 54).

Dans un système de particules soumises chacune à un champ extérieur hé-

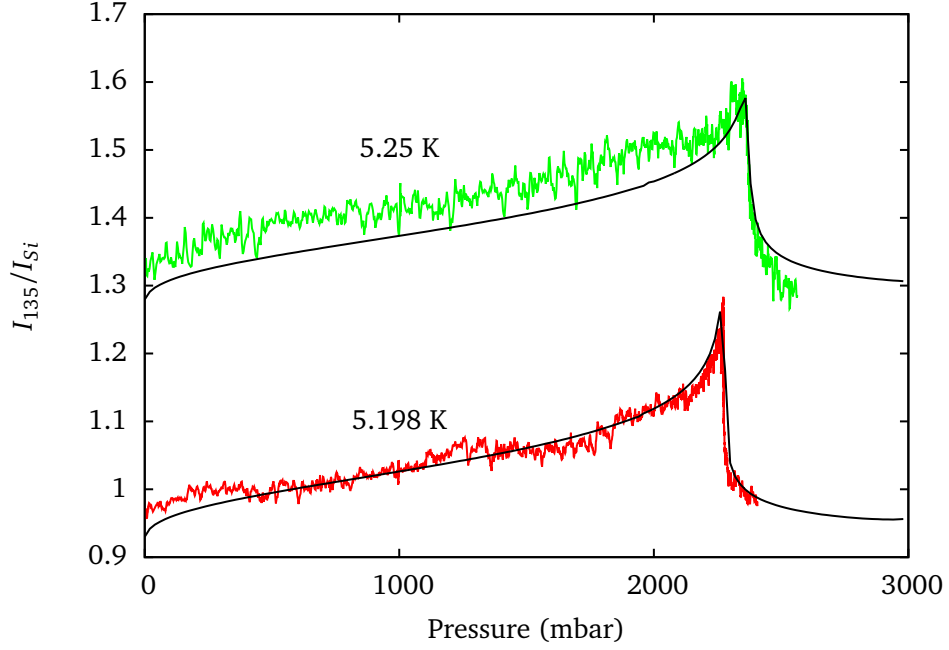


FIGURE E.5 – Signal optique à 135° à l'adsorption dans N102 pour $T > T_c = 5.195 \text{ K}$ [32].

térogène $U(\mathbf{r})$, le potentiel chimique qui est le potentiel thermodynamique de chaque particule, et s'écrit

$$\mu = \mu_0(T, P) + U(\mathbf{r}), \quad (\text{E.5})$$

où μ_0 est le potentiel chimique de la particule en l'absence de champ extérieur. L'équilibre se caractérise par l'uniformité de la température T et du potentiel chimique μ . La pression P doit donc être hétérogène dans le système de manière à ce que la variation de μ_0 compense la variation de $U(\mathbf{r})$. Par ailleurs, comme la température est uniforme dans le système, nous omettons la dépendance en T du potentiel chimique par la suite.

Considérons le cas où l'hélium est attiré par un plan de silice. Par symétrie, le potentiel exercé par le plan sur une particule ne dépend que de z , la distance au plan. Lorsque $z \rightarrow +\infty$, $U \rightarrow 0$, donc

$$\mu_0(P_\infty) = \mu_0(P(z)) + U(z) \quad (\text{E.6})$$

en notant $P_\infty = P(z \rightarrow +\infty)$ la pression loin du plan de silice (c'est-à-dire la

pression mesurée par le capteur). Cette relation peut aussi s'écrire

$$[\mu_0(P)]_{\mu_0(P_\infty)}^{\mu_0(P(z))} + U(z) = 0 \quad (\text{E.7})$$

$$\int_{\mu_0(P_\infty)}^{\mu_0(P(z))} d\mu_0(P) + U(z) = 0 \quad (\text{E.8})$$

À température constante,

$$d\mu = v dP = \frac{m_{\text{He}}}{\rho(T, P)} dP \quad (\text{E.9})$$

avec v le volume par particule, m_{He} la masse d'une particule, et $\rho(T, P)$ la densité du fluide.

$$\int_{P_\infty}^{P(z)} \frac{m_{\text{He}}}{\rho(T, P)} dP + U(z) = 0 \quad (\text{E.10})$$

Avec cette équation, on peut donc connaître P en fonction de U . Par ailleurs, on peut calculer U en fonction de z . On a donc finalement P en fonction de z , donc ρ en fonction de z en utilisant l'équation d'état.

Calculons donc $U(z)$, le potentiel d'interaction entre un atome d'hélium et un plan de silice en sommant les interactions de Van der Waals en coordonnées cylindrique

$$\begin{aligned} U(z) &\propto - \int_0^{+\infty} dr' \int_0^{2\pi} d\theta' \int_{-\infty}^0 dz' \frac{r'}{[r'^2 + (z' - z)^2]^3} \\ &\propto - \frac{1}{z^3}. \end{aligned} \quad (\text{E.11})$$

Le coefficient de proportionnalité vaut $\alpha = 1.6 \cdot 10^{-37} \text{ erg.cm}^3 = 1.6 \cdot 10^{-50} \text{ J.m}^3$ [69].

La masse en excès par unité de surface du plan s'écrit

$$\begin{aligned} m &= \int_0^\infty [\rho(T, P(z)) - \rho(T, P_\infty)] dz \\ &= [z(\rho(T, P(z)) - \rho(T, P_\infty))]_0^\infty - \int_0^\infty \frac{\partial \rho(T, P(z))}{\partial z} z dz \\ &= - \int_{\rho(T, P_\infty)}^{\rho(T, P(z))} z(\rho) d\rho \end{aligned} \quad (\text{E.12})$$

or on connaît la fonction $z(\rho)$ qui est l'inverse de la fonction $\rho(z)$ définie par l'équation (E.10). On peut donc calculer son intégrale pour trouver la masse

en excès par unité de surface de plan de silice. Cette masse en excès dépend de la température et de la pression P_∞ mesurée par le capteur. On peut alors calculer l'intensité diffusée avec la relation (B.21) de l'annexe B. Nous avons donc tracé avec les lignes noires un signal proportionnel à la masse en excès sur la figure E.5. Comme on peut le constater, le calcul reproduit assez bien l'observation.

Des mesures indépendantes d'intensité diffusée à 45° par l'hélium *bulk* près de T_c donnent des signaux près de 1000 fois plus faibles que le signal diffusé à 45° par N102. On voit donc que la contribution fluctuante due à un éventuel comportement critique ne pourrait être mesurée qu'avec une mesure de diffusion dynamique de lumière.

Toutes ces mesures montrent finalement un comportement assez similaire à ce qu'ont pu mesurer à l'aide de neutrons Melnichenko et coll. [70] pour l'adsorption de CO_2 supercritique dans des aérogels. Cependant, on voit qu'extraire la densité du fluide à partir du signal de transmission comme le font ces auteurs serait, dans cette interprétation, incorrect.

E.3 Bilan

Nous avons mesuré que l'hystérésis entre adsorption et désorption se fermait à une température $T_{\text{ch}} = 5.17 \text{ K} < T_c$. Au-delà de cette température, les barrières d'énergie peuvent alors être franchies, le système ne peut donc plus être considéré comme athermique.

Des mesures de diffusion de lumière ont mis en évidence le régime d'adsorption critique, bien plus intense que ce qui est attendu pour la contribution d'un signal fluctuant due à la présence éventuelle d'un comportement critique traditionnel.

Bibliographie

- [1] Y. Imry et S.-k. Ma, Random-field instability of the ordered state of continuous symmetry. *Phys. Rev. Lett.* **35**, 1399 (1975).
- [2] F. Brochard et P. G. de Gennes, Phase transitions of binary mixtures in random media. *J. Physique Lett.* **44**, 785 (1983).
- [3] A. P. Y. Wong et M. H. W. Chan, Liquid-vapor critical point of ^4He in aerogel. *Phys. Rev. Lett.* **65**, 2567 (1990).
- [4] A. P. Y. Wong, S. B. Kim, W. I. Goldburg et M. H. W. Chan, Phase separation, density fluctuation, and critical dynamics of N_2 in aerogel. *Phys. Rev. Lett.* **70**, 954 (1993).
- [5] C. Gabay, *Transitions de Phase de l'Hélium dans les aérogels de silice*. Thèse, Université Joseph-Fourier - Grenoble I (2001).
- [6] T. Lambert, *Etude optique de la transition liquide-gaz de l'hélium confiné dans les aérogels de silice*. Thèse, Université Joseph-Fourier - Grenoble I (2004).
- [7] F. Bonnet, *Étude de la condensation et de l'évaporation de l'hélium dans les milieux poreux : Effets du confinement et du désordre*. Thèse, Université Joseph-Fourier - Grenoble I (2009).
- [8] T. Herman, J. Day et J. Beamish, Helium adsorption in silica aerogel near the liquid-vapor critical point. *Phys. Rev. B* **72**, 184202 (2005).
- [9] E. Kierlik, P. A. Monson, M. L. Rosinberg, L. Sarkisov et G. Tarjus, Capillary condensation in disordered porous materials : Hysteresis versus equilibrium behavior. *Phys. Rev. Lett.* **87**, 055701 (2001).
- [10] J. P. Sethna, K. Dahmen, S. Kartha, J. A. Krumhansl, B. W. Roberts et J. D. Shore, Hysteresis and hierarchies : Dynamics of disorder-driven first-order phase transformations. *Phys. Rev. Lett.* **70**, 3347 (1993).
- [11] F. Detcheverry, *Condensation capillaire et transitions hors d'équilibre dans les milieux poreux désordonnés : l'exemple des aérogels de silice*. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI (2005).

- [12] G. Jaeger, The ehrenfest classification of phase transitions : Introduction and evolution. *Archive for History of Exact Sciences* **53**, 51 (1998).
- [13] E. Ising, Beitrag zur Theorie des Ferromagnetismus. *Zeitschrift fur Physik* **31**, 253 (1925), version traduite en anglais : http://www.hs-augsburg.de/~harsch/anglica/Chronology/20thC/Ising/isi_fm00.html.
- [14] H. Barkhausen, Zwei mit hilfe der neuen verstärker entdeckte erscheinungen. *Phys. Z* **20**, 401 (1919), traduction en anglais dans [15].
- [15] G. Durin et S. Zapperi, The Barkhausen Effect. Dans G. Bertotti et I. D. Mayergoyz, rédacteurs, *The Science of Hysteresis*, tome II, chapitre 3, p. 181 – 267, Academic Press, Oxford (2006), contient la traduction de l'article original de 1919 de Barkhausen [14], [arXiv: cond-mat/0404512](https://arxiv.org/abs/cond-mat/0404512).
- [16] J. R. Petta, M. B. Weissman et G. Durin, Dependence of barkhausen pattern reproducibility on hysteresis loop size. *Phys. Rev. E* **56**, 2776 (1997).
- [17] J. P. Sethna, K. A. Dahmen et C. R. Myers, Crackling noise. *Nature (London)* **410**, 242 (2001).
- [18] A. Amengual, L. Mañosa, F. Marco, C. Picornell, C. Segui et V. Torra, Systematic study of the martensitic transformation in a Cu-Zn-Al alloy. Reversibility versus irreversibility via acoustic emission. *Thermochimica Acta* **116**, 195 (1987).
- [19] A. Berger, A. Inomata, J. S. Jiang, J. E. Pearson et S. D. Bader, Experimental observation of disorder-driven hysteresis-loop criticality. *Phys. Rev. Lett.* **85**, 4176 (2000).
- [20] O. Perković, K. A. Dahmen et J. P. Sethna, Disorder-induced critical phenomena in hysteresis : Numerical scaling in three and higher dimensions. *Phys. Rev. B* **59**, 6106 (1999).
- [21] J. Marcos, E. Vives, L. Mañosa, M. Acet, E. Duman, M. Morin, V. Novák et A. Planes, Disorder-induced critical phenomena in magnetically glassy cu-al-mn alloys. *Phys. Rev. B* **67**, 224406 (2003).
- [22] M. S. Pierce, R. G. Moore, L. B. Sorensen, S. D. Kevan, O. Hellwig, E. E. Fullerton et J. B. Kortright, Quasistatic x-ray speckle metrology of microscopic magnetic return-point memory. *Phys. Rev. Lett.* **90**, 175502 (2003).
- [23] M. S. Pierce, C. R. Buechler, L. B. Sorensen, J. J. Turner, S. D. Kevan, E. A. Jagla, J. M. Deutsch, T. Mai, O. Narayan, J. E. Davies, K. Liu, J. H. Dunn, K. M. Chesnel, J. B. Kortright, O. Hellwig et E. E. Fullerton., Disorder-induced microscopic magnetic memory. *Phys. Rev. Lett.* **94**, 017202 (2005).

-
- [24] M. S. Pierce, C. R. Buechler, L. B. Sorensen, S. D. Kevan, E. A. Jagla, J. M. Deutsch, T. Mai, O. Narayan, J. E. Davies, K. Liu, G. T. Zimanyi, H. G. Katzgraber, O. Hellwig, E. E. Fullerton, P. Fischer et J. B. Kortright, Disorder-induced magnetic memory : Experiments and theories. *Phys. Rev. B* **75**, 144406 (2007), [arXiv:cond-mat/0611542](https://arxiv.org/abs/cond-mat/0611542).
- [25] M. P. Lilly, P. T. Finley et R. B. Hallock, Memory, congruence, and avalanche events in hysteretic capillary condensation. *Phys. Rev. Lett.* **71**, 4186 (1993).
- [26] P. Meakin, Formation of fractal clusters and networks by irreversible diffusion-limited aggregation. *Phys. Rev. Lett.* **51**, 1119 (1983).
- [27] M. Kolb, R. Botet et R. Jullien, Scaling of kinetically growing clusters. *Phys. Rev. Lett.* **51**, 1123 (1983).
- [28] F. Detcheverry, E. Kierlik, M. L. Rosinberg et G. Tarjus, Local mean-field study of capillary condensation in silica aerogels. *Phys. Rev. E* **68**, 061504 (2003).
- [29] F. Detcheverry, E. Kierlik, M. L. Rosinberg et G. Tarjus, Mechanisms for gas adsorption and desorption in silica aerogels : The effect of temperature. *Langmuir* **20**, 8006 (2004).
- [30] F. Detcheverry, E. Kierlik, M. L. Rosinberg et G. Tarjus, Helium condensation in aerogel : Avalanches and disorder-induced phase transition. *Phys. Rev. E* **72**, 051506 (2005), [arXiv:cond-mat/0508267](https://arxiv.org/abs/cond-mat/0508267).
- [31] O. Perkovic, K. A. Dahmen et J. P. Sethna, Disorder-Induced Critical Phenomena in Hysteresis : A Numerical Scaling Analysis (1996), unpublished, [arXiv:cond-mat/9609072](https://arxiv.org/abs/cond-mat/9609072).
- [32] V. D. Arp, R. D. McCarty et D. G. Friend, Thermophysical properties of helium-4 from 0.8 to 1500 K with pressures to 2000 MPa. NIST Technical Note 1334, NIST (1998).
- [33] J. F. Allen et H. Jones, New Phenomena Connected with Heat Flow in Helium II. *Nature (London)* **141**, 243 (1938).
- [34] J. D. Reppy, Superfluid helium in porous media. *J. Low Temp. Phys.* **87**, 205 (1992).
- [35] C. W. Kiewiet, H. E. Hall et J. D. Reppy, Superfluid density in porous vycor glass. *Phys. Rev. Lett.* **35**, 1286 (1975).
- [36] M. H. W. Chan, K. I. Blum, S. Q. Murphy, G. K. S. Wong et J. D. Reppy, Disorder and the superfluid transition in liquid ^4He . *Phys. Rev. Lett.* **61**, 1950 (1988).

- [37] C. Gabay, F. Despetis, P. E. Wolf et L. Puech, Measurements of helium density in aerogel near the liquid-vapor critical point. *J. Low Temp. Phys.* **121**, 585 (2000).
- [38] C. Gabay, P. E. Wolf et L. Puech, A very low-frequency pendulum for measurements of helium density in aerogel. *Physica B* **284–288**, Part 1, 99 (2000).
- [39] T. Herman, J. Day et J. Beamish, Deformation of silica aerogel during fluid adsorption. *Phys. Rev. B* **73**, 094127 (2006).
- [40] Z. Zhuang, A. G. Casielles et D. S. Cannell, Phase diagram of isobutyric acid and water in dilute silica gel. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 2969 (1996).
- [41] Y. B. Melnichenko, G. D. Wignall, D. R. Cole et H. Frielinghaus, Density fluctuations near the liquid-gas critical point of a confined fluid. *Phys. Rev. E* **69**, 057102 (2004).
- [42] F. Bonnet, T. Lambert, B. Cross, L. Guyon, F. Despetis, L. Puech et P. E. Wolf, Evidence for a disorder-driven phase transition in the condensation of ^4He in aerogels. *Europhys. Lett.* **82**, 56003 (2008), [arXiv:0802.2985 \[cond-mat.soft\]](https://arxiv.org/abs/0802.2985).
- [43] P. C. Ball et R. Evans, Temperature dependence of gas adsorption on a mesoporous solid : capillary criticality and hysteresis. *Langmuir* **5**, 714 (1989).
- [44] F. Bonnet, M. Melich, L. Puech et P. E. Wolf, Light scattering study of collective effects during evaporation and condensation in a disordered porous material. *Europhys. Lett.* **101**, 16010 (2013).
- [45] M. P. Lilly, A. H. Wootters et R. B. Hallock, Spatially extended avalanches in a hysteretic capillary condensation system : Superfluid ^4He in nucleopore. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 4222 (1996).
- [46] M. Cantin, M. Casse, L. Koch, R. Jouan, P. Mestreau, D. Roussel, F. Bonnin, J. Moutel et S. Teichner, Silica aerogels used as Cherenkov radiators. *Nuclear Instruments and Methods* **118**, 177 (1974).
- [47] A. Hasmy, E. Anglaret, M. Foret, J. Pelous et R. Jullien, Small-angle neutron-scattering investigation of long-range correlations in silica aerogels : Simulations and experiments. *Phys. Rev. B* **50**, 6006 (1994).
- [48] M. Melich, R. Boltnev, F. Bonnet, L. Guyon et P. E. Wolf, On the efficiency of infrared filters in optical cryostats. *J. Low Temp. Phys.* **162**, 740 (2011).
- [49] H. van de Hulst, *Light Scattering by Small Particles*. Dover Books on Physics Series, Dover Publications, New York (1957).

- [50] G. J. Aubry, F. Bonnet, M. Melich, L. Guyon, P. Spathis, F. Despetis et P.-E. Wolf, Condensation of helium in aerogel and athermal dynamics of the random-field ising model. *Phys. Rev. Lett.* **113**, 085301 (2014), [arXiv:1309.1243 \[cond-mat.dis-nn\]](#).
- [51] F. J. Pérez-Reche, M. L. Rosinberg et G. Tarjus, Numerical approach to metastable states in the zero-temperature random-field ising model. *Phys. Rev. B* **77**, 064422 (2008).
- [52] D. J. Tullimieri, J. Yoon et M. H. W. Chan, Ordering of helium mixtures in porous gold. *Phys. Rev. Lett.* **82**, 121 (1999).
- [53] B. Berne et R. Pecora, *Dynamic light scattering : with applications to chemistry, biology, and physics*. Dover Publications (2000).
- [54] E. Kierlik, J. Puibasset et G. Tarjus, Effect of the reservoir size on gas adsorption in inhomogeneous porous media. *J. Phys. : Condens. Matter* **21**, 155102 (2009).
- [55] F. Preisach, Über die magnetische nachwirkung. *Zeitschrift für Physik* **94**, 277 (1935).
- [56] G. Bertotti, *Hysteresis in Magnetism : For Physicists, Materials Scientists, and Engineers*. Academic Press Series in Electromagnetism, Academic Press, San Diego (1998).
- [57] J. M. Deutsch et O. Narayan, Subharmonics and aperiodicity in hysteresis loops. *Phys. Rev. Lett.* **91**, 200601 (2003).
- [58] J. M. Deutsch, A. Dhar et O. Narayan, Return to return point memory. *Phys. Rev. Lett.* **92**, 227203 (2004).
- [59] J. A. Barker, D. E. Schreiber, B. G. Huth et D. H. Everett, Magnetic hysteresis and minor loops : Models and experiments. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences* **386**, pp. 251 (1983).
- [60] J. Ortín, Preisach modeling of hysteresis for a pseudoelastic Cu-Zn-Al single crystal. *Journal of Applied Physics* **71**, 1454 (1992).
- [61] D. J. Holcomb, Memory, relaxation, and microfracturing in dilatant rock. *Journal of Geophysical Research : Solid Earth* **86**, 6235 (1981).
- [62] P. E. Wolf, F. Bonnet, L. Guyon, T. Lambert, S. Perraud, L. Puech, B. Rousset et P. Thibault, Probing helium interfaces with light scattering : From fluid mechanics to statistical physics. *Eur. Phys. J. E Soft Matter* **28**, 183 (2009), [arXiv:0807.1630 \[cond-mat.soft\]](#).
- [63] B. J. Frisken, F. Ferri et D. S. Cannell, Critical behavior in the presence of a disordered environment. *Phys. Rev. E* **51**, 5922 (1995).

- [64] K. Dahmen et J. P. Sethna, Hysteresis, avalanches, and disorder-induced critical scaling : A renormalization-group approach. *Phys. Rev. B* **53**, 14872 (1996), [arXiv:cond-mat/9507118](#).
- [65] T. Lambert, C. Gabay, L. Puech et P. E. Wolf, Optical study of ^4He condensation into a silica aerogel. *J. Low Temp. Phys.* **134**, 293 (2004).
- [66] G. J. Aubry, F. Bonnet, M. Melich, L. Guyon, F. Despetis et P. E. Wolf, Critical behavior of the liquid gas transition of ^4He confined in a silica aerogel. *J. Low Temp. Phys.* **171**, 670 (2013).
- [67] R. R. Conte, *Éléments de cryogenie*. Masson, Paris (1970).
- [68] M. E. Fisher et P. G. de Gennes, Wall phenomena in a critical binary mixture. *C. R. Acad. Sci. Paris Ser. B* **287**, 207 (1978).
- [69] W. F. Saam et M. W. Cole, Excitations and thermodynamics for liquid-helium films. *Phys. Rev. B* **11**, 1086 (1975).
- [70] Y. B. Melnichenko, G. D. Wignall, D. R. Cole et H. Frielinghaus, Adsorption of supercritical CO_2 in aerogels as studied by small-angle neutron scattering and neutron transmission techniques. *The Journal of Chemical Physics* **124**, 204711 (2006).

Résumé

L'influence du désordre sur les phénomènes critiques est jusqu'à présent essentiellement étudiée théoriquement. La motivation principale de ces études est de comprendre dans quelle mesure la différence de comportement entre les systèmes réels et les modèles théoriques idéaux résulte du désordre. Cette thèse aborde ce problème expérimentalement en étudiant la condensation de l'hélium 4 dans un aérogel de silice. En effet, ce système offre la possibilité de contrôler continûment l'influence du désordre. Plus précisément, nos résultats indiquent que ce phénomène est une réalisation expérimentale du modèle d'Ising avec champ aléatoire (Random Field Ising Model, RFIM) athermique étudié par Sethna et coll. (Phys. Rev. Lett., 70, 3347 (1993)). Pour cela, nous observons deux propriétés spécifiques à ce modèle, en accord avec les simulations numériques effectuées par Detcheverry et coll. sur un modèle de gaz sur réseau (Phys. Rev. E, 72, 051506 (2005)) : l'existence de points critiques contrôlés par le désordre ainsi que la mémoire du point de demi-tour (Return Point Memory, RPM). Les points critiques se manifestent par un changement de forme des isothermes d'adsorption mesurées par diffusion de la lumière. Nous avons mis au point une technique utilisant la grande sensibilité du speckle à la configuration microscopique locale des domaines liquide-gaz en vue de détecter les avalanches prédites par le modèle de Detcheverry et coll. Bien qu'aucune avalanche individuelle n'ait pu être isolée de façon claire, cette méthode a permis la première mise en évidence du RPM microscopique dans un système expérimental, justifiant ainsi le caractère athermique du système. Ces mesures sont les premières à observer le comportement du RFIM athermique dans un système non-magnétique.

Abstract

Up to now, the effect of disorder on critical phenomena has been mainly studied theoretically. The motivation of these studies is to understand to what extent the difference between the behavior of the real systems and the ideal theoretical models is due to disorder. This thesis addresses this problem experimentally through the condensation of helium 4 in silica aerogels. This system provides the opportunity to tune the disorder strength. More precisely, we show that this phenomenon is an experimental realization of the athermal Random Field Ising Model (RFIM) studied by Sethna et al. (Phys. Rev. Lett., 70, 3347 (1993)). To this end, we observe two properties of this model, in agreement with numerical simulations done by Detcheverry et al. on a lattice gas model (Phys. Rev. E, 72, 051506 (2005)): the existence of disorder driven critical points and the Return Point Memory (RPM). The change of shape of the adsorption isotherms measured by light scattering is interpreted as the signature of the disorder driven critical points. In order to detect the avalanches predicted by the Detcheverry et al.'s model, we have developed a technique based on the great sensitivity of the speckle patterns to the local microscopic liquid-gas domains. Although no single avalanche could be clearly resolved, this method allowed the first observation of microscopic RPM in an experimental system, showing the athermal character of the system. These are the first measurements to exhibit the athermal RFIM behavior in a non-magnetic system.